Zur Struktur der $3d^9 5g$-Konfiguration des Kupfer II-Spektrums

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von
Martin Hartmann
aus Fulda

Marburg/Lahn 1969

E. Symon · Foto-Druck · 355 Marburg/L. · Friedrichstr. 3

Zur Struktur der $3d^9 5g$-Konfiguration des Kupfer II-Spektrums

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von
Martin Hartmann
aus Fulda

Marburg/Lahn 1969

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Philipps-Universität Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am: 27. Januar 1969

Tag der mündlichen Prüfung am: 5. Februar 1969

Berichterstatter: Prof. Dr. W. Walcher

Mitberichterstatter: Prof. Dr. G. Grawert

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. Einleitung	3
2. Die Feinstruktur der $3d^9 5g$-Konfiguration	
2.1 Experimentelle Termlage und Interpretation	5
2.2 Theorie der Paarkopplung nach Racah	9
3. Beschreibung der Hyperfeinstruktur der $3d^9 5g$-Konfiguration	
3.1 Energielagen der Hyperfeinstruktur F-Terme	
3.10 Vorbemerkung	12
3.11 Wahl des Basissystems zur Beschreibung der Paaraufspaltung	13
3.12 Matrixelemente der Störoperatoren	16
3.13 Energielage der Hyperfeinstruktur-Multipletts eines Feinstrukturtermes k in intermediärer Kopplung	28
3.2 Relative Übergangswahrscheinlichkeiten von Hyperfeinstruktur-Multipletts	38
3.3 Theoretische Hyperfeinstruktur-Kurven für Übergänge zwischen Termen der Konfiguration $3d^9 5g$ - $3d^9 4f$	47
4. Experimentelle Einzelheiten	
4.0 Vorbemerkung	52
4.1 Anregungsbedingungen	54
4.2 Beschreibung der "heißen" Hohlkathode	58
4.3 Registrierung der Hyperfeinstrukturen	64
4.4 Auswerte-Verfahren	75
4.5 Wahl der untersuchten Spektrallinien	83
5. Auswertung der einzelnen Versuche	
5.1 Auswertung der $3d^9 4f$ - $3d^9 4d$ Übergänge	91
5.2 Auswertung der $3d^9 5g$ - $3d^9 4f$ Übergänge	107

Seite

6. Diskussion der Ergebnisse

6.1 Der Einfluß der Rumpf-Polarisation der inneren ns-Schalen durch den Spin der 3d-Schale auf den Einelektronen-Aufspaltungsfaktor $a_{5/2}(3d)$ 114

6.2 Die Spin-Bahn-Wechselwirkungskonstante ζ_{5g} 123

7. Anhang

7.1 Abschätzung der Quadrupol-Kopplungskonstanten für Terme der $3d^9 4d$-Konfiguration 128

7.2 Verzeichnis der häufigsten Abkürzungen 134

7.3 Tabellenverzeichnis 138

7.4 Figurenverzeichnis 140

7.5 Literaturverzeichnis 142

Zusammenfassung 145

Lebenslauf 147

1. EINLEITUNG

In den letzten Jahren hat die "Physik freier Atome" und da besonders die "Optische Spektroskopie" einen unerwarteten Aufschwung erlebt. Der Grund liegt in der verfeinerten Methodik des Nachweises und besonders in der stark verbesserten Aufbereitung der Meßdaten, die immer mehr mit Hilfe von Digital-Rechnern vorgenommen wird und zu einer gesteigerten Ausnutzung der gesammelten Informationen führt.

Wenn sich auch die neueren Experimente zum überwiegenden Teil auf die Ermittlung von Kernmomenten, Kerndeformationen und Konfigurationsmischungen aus Messungen der Hyperfeinstruktur (HFS) und Isotopieverschiebung (ISV) beziehen, so sind in der vorliegenden Arbeit die erweiterten physikalischen Untersuchungsmethoden zunächst zur Klärung einer beinahe "historischen" Fragestellung angewandt worden: auf die Strukturuntersuchung der $3d^9 5g$-Konfiguratio im CuII-Spektrum. Das Thema erschien uns deshalb reizvoll, weil bei dieser Zweielektronen-Konfiguration zu erwarten stand, daß die Spin-Bahn-Wechselwirkung des äußeren 5g-Elektrons schwach und von gleicher Größenordnung wie die magnetische Wechselwirkung zwischen Kern und Hülle ausfallen könnte. Neben dem interessanten Aspekt, einen Spin-Bahn-Kopplungsparameter interferenzspektroskopisch zu bestimmen, zwingt dieser Umstand, die sonst stets angewandte Methode zu verwerfen, den HFS-Operator nur in 1. Näherung als Störung der Feinstruktur (FS) - Wechselwirkung zu betrachten. Es sollte versucht werden, die zu erwartenden Hyperfeinstrukturen in einem möglichst einfachen Bild zu deuten.

Schließlich verfolgten wir das weitere, durchaus aufregende Ziel, den Einfluß abgeschlossener s-Elektronenschalen auf die magnetische HFS des d-Elektrons festzustellen (Core Polarization). Während nämlich bei einer ganzen Reihe von Experimenten an Termen mit unvollständigen d-Schalen der freien, neutralen Atome die Wirkung der Polarisation voller s-Schalen bekannt ist, steht ein direkter Vergleich mit Messungen an paramagnetischen Ionen dieser Elemente noch aus, weil die Übergänge zu den entsprechenden Grundzuständen

der Ionen in Spektralbereichen liegen, die für die optische Spektroskopie ungünstig und schwer zugänglich sind. Bei der $3d^9 5g$-Konfiguration können wir nun den Einfluß des 5g-Elektrons auf die magnetische HFS praktisch vernachlässigen, so daß effektiv die HFS der $3d^9\ ^2D$-Terme bestimmt wird. Damit ist aber der Anschluß an die paramagnetischen Resonanzexperimente für das Cu^{2+}-Ion hergestellt.

Die extrem anormalen Anregungsbedingungen der $3d^9 5g$-Terme machten überdies eine neue Experimentier- und Nachweistechnik im nahen Infra-Rot erforderlich, die - in abgewandelter Form - auch bei anderen Untersuchungen von Vorteil sein kann.

2. DIE FEINSTRUKTUR DER $3d^9 5g$-KONFIGURATION

2.1 Experimentelle Termlage und Interpretation

Die Feinstruktur (FS) der hochgelegenen $3d^9 5g$-Konfiguration im CuII-Spektrum kann als eine der am besten bekannten in irgendeinem Spektrum angesehen werden. Dennoch bereitete ihre Analyse dem Entdecker Shenstone [Sh 35] zunächst Schwierigkeiten. Denn statt der zu erwartenden 20 Terme - je ein vollständiges Singulett- und Triplettsystem vom $^{1\&3}D$ bis $^{1\&3}I$ in LS - Nomenklatur - , fand er nur 10 Terme. Durch Intensitätsvergleiche der Übergänge zu diesen Termen konnte er aber sicherstellen, daß alle Terme in eigenartiger Weise als unaufgelöste Paare auftreten. Wie aus Figur 1 ersichtlich ist, wo die experimentelle Termlage aufgetragen ist, haben Terme wie $^3D_1$ und $^3D_2$, $^1D_2$ und $^3D_3$ etc. die gleiche Energie. Auffallend ist ferner, wie die Terme in zwei weit aufgespaltenen Gruppen angeordnet sind: die obere ist auf dem $3d^9\ ^2D_{3/2}$-Term als Parent aufgebaut, die untere besitzt den $3d^9\ ^2D_{5/2}$-Term zum Parent.

Eine Deutung der FS und insbesondere eine Erklärung für das Zusammenfallen von Termen mit unterschiedlichem Gesamtdrehimpuls J gaben Shortley und Fried [SF 38]. Ohne auf ihre umfangreichen, aufwendigen Rechnungen hier einzugehen, sei doch zum weiteren Verständnis deren Ergebnis in den wesentlichen Punkten festgehalten. Es gelang den Autoren, die Energiematrizen für die Terme in jj-Kopplung in den Parametern F_o, F_2, F_4, G_2, G_4, G_6, also den Slater-Integralen der elektrostatischen direkten und Austauschwechselwirkung *), aufzuschreiben. Addiert man dazu die diagonalen Spin-

---

*) Die Slater-Integrale sind definiert durch [Sl 29]

$$F^k(n_1l_1,n_2l_2) = e^2 \int_0^\infty\int_0^\infty \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} R^2_{n_1l_1}(r_1) R^2_{n_2l_2}(r_2)\, dr_1\, dr_2$$

$$G^k(n_1l_1,n_2l_2) = 2e^2 \int_0^\infty dr_2 \int_{o\,r_2}^{r_2} \frac{r_1^2}{r_2^{k+1}} R_{n_1l_1}(r_1) R_{n_2l_2}(r_1) R_{n_1l_1}(r_2) R_{n_2l_2}(r_2)\, dr_1$$

Die $R_{nl}(r)$ sind die Einelektronen-Radialwellenfunktionen. Um große Nenner in den Entwicklungen der Matrixelemente zu vermeiden, verwendet man nach Condon und Shortley [CS 35]

$$F_k = F^k/D_k \quad \text{und} \quad G_k = G^k/D_k\ ,$$

wobei die D_k's deren Tabellen 1^6 und 2^6 zu entnehmen sind.

Bahn-Wechselwirkungen in den Parametern ζ_{3d} und ζ_{5g} und löst die Säkulargleichungen, so erhält man die Energie für jeden Term. Bei Vernachlässigung der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den beiden Parentgruppen zerfallen die maximal vierreihigen Matrizen in ein- und zweireihige. Diese sind in 20 Gleichungen für die Termlage aufzulösen. Die insgesamt 8 Parameter konnten in der Weise der experimentellen Termlage angepaßt werden, daß von 12 linearen Gleichungen ausgegangen wurde, die die Mittelwerte der Energielagen von Termen gleichen J-Wertes ausdrücken bzw. die Termenergie jener J-Zustände darstellen, deren Eigenfunktionen beim Übergang von LS- zur jj-Kopplung unverändert bleiben.

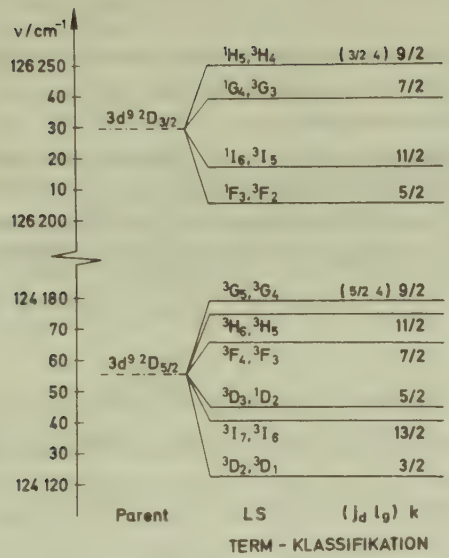
Die so bestimmten Parameterwerte sind: $\zeta_d = 828.590\ cm^{-1}$, $\zeta_g = 0.028\ cm^{-1}$, $F_2 = 0.3154\ cm^{-1}$, $F_4 = 0.0027\ cm^{-1}$, $G_2 = 0.0015\ cm^{-1}$, $G_4 = 0.00004\ cm^{-1}$, $G_6 = 0.0001\ cm^{-1}$. Berechnet man mit diesen Parametern die Aufspaltung der Terme gleichen J-Wertes, so wird eine exzellente Übereinstimmung zwische Theorie und Experiment erreicht. Streicht man überdies alle Parameter bis auf F_0, der die Lage der Konfiguration im Spektrum festlegt, ζ_{3d}, der die große Parentaufspaltung bewirkt und F_2, der die Struktur innerhalb der Konfiguration bestimmt, so ändert sich fast nichts an der berechneten Termlage, vielmehr erhält man exakt das beobachtete Zusammenfallen der Terme zu Paaren unterschiedlichen J-Wertes der Tabelle 1. Die Abweichungen zwischen Theorie und Experiment betragen im Durchschnitt $0.2\ cm^{-1} \triangleq 200$ mK bei einer experimentellen Unsicherheit etwa gleicher Größe. Die angegebenen Fehler sind damit kleiner als die in Figur 1 gezeichneten Niveaubreiten!

Der Wert für $\zeta_{3d} = 828.590\ cm^{-1}$, der aus den Gleichungen der Tabelle 1 abgeleitet wurde, gibt sehr gut die Separation der Seriengrenzen vom CuII wieder. Es gilt:

$$5/2 \cdot \zeta_{3d} = 2071.48\ cm^{-1} \qquad (2.1/1)$$

gegenüber dem gemessenen Wert

$$\nu_1(3d^9\ ^2D_{3/2}) - \nu_2(3d^9\ ^2D_{5/2}) = 2070\ cm^{-1} \qquad (2.1/2)$$



$3d^9\,5g$ - Konfiguration im CuII

Figur 1: Die Feinstruktur der $3d^9 5g$-Konfiguration des CuII-Spektrums

Aufgetragen ist zunächst die experimentelle Termlage nach Shenstone [Sh 35] in LS-Nomenklatur. Die angegebenen Wellenzahlen ν sind auf den Term $3d^9 4s\ ^3D_3$ mit ν = o cm^{-1} bezogen. Die beiden aus der FS berechneten Parentterme liegen ν = 146 086,58 cm^{-1} ≙ 18,11 eV bzw. ν = 148 158,0 cm^{-1} ≙ 18,37 eV über der Ionisationsgrenze $3d^{10}\ ^1S_0$ vom CuI und damit ν = 208 403,78 cm^{-1} ≙ 25,84 eV bzw. ν = 210 475,2 cm^{-1} ≙ 26,1 eV über dem Grundzustand $3d^{10}4s\ ^2S_{1/2}$ des CuI-Spektrums.
Die nach der Theorie von Shortley und Fried [SF 38] berechnete Termlage stimmt mit der experimentellen bis auf durchschnittlich $\Delta\nu$ = 0,2 cm^{-1} überein, d. h. die Fehler sind kleiner als die gezeichneten Strichbreiten der Niveaus. Auf der rechten Seite der Figur ist die Klassifikation der Terme in (jl)k-Kopplung eingetragen (siehe Abschnitt 2.2).

Tabelle 1

Die Struktur der $3d^9 5g$-Konfiguration in extremer Paar-Kopplung.

Die Wechselwirkung zwischen Termen verschiedener Parentage ist nicht berücksichtigt, die Integralparameter ζ_{5g}, F_4, G_2, G_4, G_6 sind vernachlässigt (n. [SF 38]).

Angegeben ist die Termklassifikation in LS-Kopplung sowie die Quantenzahl k der (jl)k-Kopplung (s. Abschn. 2.2) mit der Gesamtdrehimpulsquantenzahl J. E_k ist die Termenergie, $E_o = -F_o$ ist die Schwerpunktsenergie der gesamten Konfiguration. Für F_o, F_2 und ζ_d als den anzupassenden Parametern fanden Shortley und Fried [SF 38,II] aus der experimentellen Termlage die Werte:
$F_o = -863.806\ cm^{-1}$, $F_2 = 0.31515\ cm^{-1}$, $\zeta_{3d} = 828.590\ cm^{-1}$.

Parent	LS	k	J	$E_k - E_o$
$3d^9\ ^2D_{3/2}$	$^1I_6$, $^3I_5$	[11/2]	6,5	$3/2\zeta_d - 196/5\ F_2$
	$^1H_5$, $^3H_4$	[9/2]	5,4	$3/2\zeta_d + 343/5\ F_2$
	$^1G_4$, $^3G_3$	[7/2]	4,3	$3/2\zeta_d + 154/5\ F_2$
	$^1F_3$, $^3F_2$	[5/2]	3,2	$3/2\zeta_d - 77\ F_2$
$3d^9\ ^2D_{5/2}$	$^3I_7$, $^3I_6$	[13/2]	7,6	$-\zeta_d - 56\ F_2$
	$^3H_6$, $^3H_5$	[11/2]	6,5	$-\zeta_d + 266/5\ F_2$
	$^3G_5$, $^3G_4$	[9/2]	5,4	$-\zeta_d + 332/5\ F_2$
	$^3F_4$, $^3F_3$	[7/2]	4,3	$-\zeta_d + 116/5\ F_2$
	$^3D_3$, $^1D_2$	[5/2]	3,2	$-\zeta_d - 44\ F_2$
	$^3D_2$, $^3D_1$	[3/2]	2,1	$-\zeta_d - 110\ F_2$

2.2 Die Theorie der Paarkopplung nach Racah

Mit der von Racah [Ra 42a] eingeführten (jl)-Kopplung wird man nun unmittelbar zu dem gleichen Ergebnis geführt, mit dem Vorteil, daß die ins Spiel kommenden Wechselwirkungen anschaulich vorgeführt werden können. Wie in vielen Zweielektronen-Spektren bei hochangeregten Zuständen, z. B. den Edelgasen, so ist auch hier das eine Elektron viel stärker an das Atom gebunden als das andere. Dann kann die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den beiden Elektronen schwächer sein als die Spin-Bahn-Kopplung des inneren d^9-Elektrons, aber stärker als die des äußeren 5g-Elektrons. Eine gute Näherung für die Energie-Eigenzustände ist dann eben das (jl)-Schema, bei dem die Eigenzustände durch die Eigenwerte der Operatoren $j_d^2 = (l_d + s_d)^2$ und $k^2 = (j_d + l_g)^2$ charakterisiert sind.

Man erhält also die Eigenzustände nach dem Vektorbild aus der Kopplung des Gesamtdrehimpulsvektors $\vec{j}_{3d}$ des inneren d-Lochelektrons mit dem Bahndrehimpuls $\vec{l}_{5g}$ des 5g-Elektrons zum Drehimpuls $\vec{k}$ und weiter mit dem Spin $\vec{s}_{5g}$ zum Gesamtdrehimpuls $\vec{J}$ der Hülle:

$$\{k\ s\ J\} = \{(l_d s_d)\ j_d\ l_g,\ k\ s_g\ J\} \qquad (2.2/1)$$

Das Bild einer Konfiguration in (jl)-Kopplung ist danach ersichtlich eine Paarstruktur, vergleichbar dem normalen Dublett bei LS-Kopplung. Der einzige Unterschied besteht darin, daß k halbzahlig und die Gesamtdrehimpulsquantenzahl J aus k und dem Spin s des äußeren Elektrons ganzzahlig sind, während beim LS-Dublett die Bahndrehimpulsquantenzahl L ganzzahlig und J halbzahlig sind [Ra 42a]. Es ist wichtig, darauf hinzuweisen, daß für extreme (jl)-Kopplung, wie sie im vorliegenden Fall gut erfüllt ist, es nicht genügt, die Spin-Bahn-Wechselwirkung des äußeren Elektrons als schwach anzusetzen bzw. ganz zu vernachlässigen. Vielmehr müssen auch die Austauschintegrale G_k klein gegen das größte direkte Slater-Integral F_2 sein, da die Austauschkräfte an den Spins angreifen und somit schon alleine die Entartung von k in J aufheben. Dieser Aussage entspricht die Forderung, daß sich die Eigenfunktionen vom d- und g-Elektron nur wenig überlappen dürfen.

Die Berechnung der Termenergie der FS in dem extremen (jl)-Schema führt damit zu dem gleichen Ergebnis der Tabelle 1, das zunächst über jj-Kopplungs-Eigenfunktionen erhalten wurde. Das kann wie folgt erhärtet und deutlicher gemacht werden: Die Energiezustände in (jl)-Kopplung können aus denen in jj-Kopplung durch die unitäre Transformation

$$(j_d j_g \mid j_d k) = (j_d,(s_g l_g)j_g \mid (j_d l_g)k,s_g)^J$$
$$= (-1)^{j_d+j_g+J}\sqrt{(2j_d+1)(2k+1)}\begin{Bmatrix} s_g & l_g & j_g \\ j_d & J & k \end{Bmatrix} \qquad (2.2/2)$$

gewonnen werden, wobei der Klammerausdruck das 6j-Symbol von Wigner ist (s. z. B. [FRa 59]).

Die gleichen Transformationsmatrizen vermitteln nun den Zusammenhang zwischen den Zuständen in jj-Kopplung und jenen Eigenzuständen, deren Energie in Tabelle 1 aufgeführt ist. Damit ergibt sich zwanglos die Äquivalenz beider Darstellungsarten und die Notwendigkeit oben aufgestellter Einschränkungen.

Es bleibt noch zu diskutieren, welchen Einfluß die Vernachlässigung der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen Termen verschiedender Parentage hat. Zunächst spalten in Störungsrechnung zweiter Ordnung die Paare nicht auf, so lange F_2 der einzige entscheidende Parameter ist. Es wechselwirken nur Terme mit gleichem k in der Art miteinander, daß sie nach [SF 38,II] um maximal 100 m gegeneinander verschoben werden. Dieser Betrag liegt innerhalb der experimentellen Unsicherheit und ist für unsere weiteren Untersuchungen völlig belanglos.

Immerhin kann diese Wechselwirkung zwischen den Parentgruppen in der Theorie der Paar-Kopplung eine Rolle spielen. Die sehr genauen Messungen der FS-Energieniveaus der $2p^5 4f$-Konfiguration des NeI von Johansson [Jo 63] zeigen, daß zwar die extreme Paarkopplung im allgemeinen die Lage der Terme recht gut wiedergibt, aber für die Zustände mit k = 7/2 und k = 5/2 des $^2P_{1/2}$-Parent exakt die gleiche Energie fordert, während diese um 240 mK getrenn aufgefunden wurden. Die Berücksichtigung der Wechselwirkung mit

den entsprechenden Termen der unteren $^2P_{3/2}$-Parentgruppe gibt dagegen annähernd diese Aufspaltung.

Allgemein kann man feststellen, daß die Wechselwirkung zwischen Termen, die zu verschiedenen Serien-Grenzen gehören, um so unbedeutender ist, je kleiner die elektrostatische Wechselwirkung verglichen mit der Spin-Bahn-Wechselwirkung des inneren Elektrons ist, je besser also die Beziehung $F_2/\zeta \to 0$ erfüllt ist. So findet man im NeI für die 4f-Konfiguration

$$F_2/\zeta_{2p} = 2.145 \times 10^{-3}$$

gegenüber dem Wert

$$F_2/\zeta_{3d} = 3.803 \times 10^{-4}$$

für die 5g-Konfiguration im CuII.

Besonders sei noch hervorgehoben, daß Interkonfigurationsmischungen wegen der guten Übereinstimmung von Rechnung und Experiment hier ausgeschlossen werden können. Im Gegensatz zum betrachteten Fall konnten Shortley und Fried [SF 38,II] bei den Konfigurationen $2p^5 5f$, 6f im AI Abweichungen zwischen theoretischer Voraussage und tatsächlicher Lage der Energieniveaus sehr sicher auf Beimischungen anderer Konfigurationen zurückführen.

Wir wollen aus der Untersuchung der FS der 5g-Konfiguration den Schluß ziehen, daß die Theorie der extremen Paar-Kopplung eine hinreichende Beschreibung der Termlage ermöglicht und somit j_{3d}, l_{5g} und k "gute" Quantenzahlen für unsere weiteren Überlegungen darstellen.

3. BESCHREIBUNG DER HYPERFEINSTRUKTUR DER 5g-KONFIGURATION

3.1 Energielagen der Hyperfeinstruktur F-Terme

3.10 Vorbemerkung

Nach unseren bisherigen Aussagen stimmen die Paare exakt in ihrer Energie überein. Das trifft nun natürlich nicht in voller Schärfe zu, wenn auch nach Shenstone [Sh 35] die Aufspaltung erheblich geringer als 500 mK sein soll. Das Ziel dieser Arbeit ist es, festzustellen, wie groß diese Paaraufspaltung ist. Dazu fragen wir zunächst: Was ist zu erwarten?

Neben der Spin-Bahn-Wechselwirkung des 5g-Elektrons, die wir jetzt zulassen wollen, müssen wir nun auch die magnetische HFS-Wechselwirkung des d-Lochelektrons berücksichtigen. Das zeigt folgende Gegenüberstellung: Der Einelektronen-Aufspaltungsfaktor a_j, der den Beitrag der HFS-Wechselwirkung beschreibt, hat nach früheren Untersuchungen ([EF 61], [Ha 63], [FHK 66]) an anderen Termen des Kupfer-Spektrums für die untere Parentgruppe mit $j_d = 5/2$ den Wert

$$a_{5/2}(3d) = 25 \text{ mK} \qquad \text{(für Cu-63)}.$$

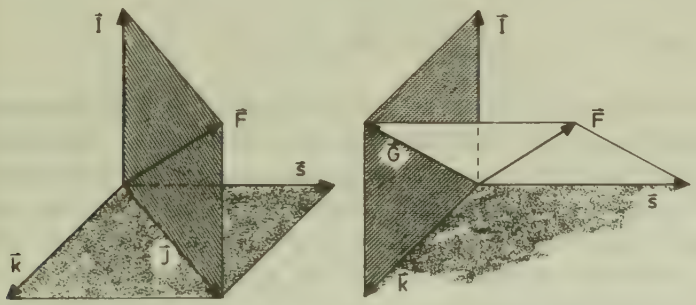
Die Stärke der Spin-Bahn-Wechselwirkung des 5g-Elektrons wird durch den Integral-Parameter ζ_{5g} gekennzeichnet. Für diesen Faktor, der im wesentlichen die gyromagnetischen Verhältnisse von Spin und Bahn des Elektrons und ein Integral über Radialeigenfunktionen enthält (s. Abschn. 3.12), errechnet man für das zentralsymmetrische Potential $V = - Ze^2/r$ und HeII - Eigenfunktionen als untere Grenze

$$\zeta_{5g}\,(\text{HeII}) = 8 \text{ mK}$$

Die tatsächliche Aufspaltung wird demnach durch diese beiden konkurrierenden Wechselwirkungen verursacht werden. Um diese in Rechnung stellen zu können, suchen wir zunächst ein geeignetes Basissystem, das wir auf den (jl)k-Zuständen aufbauen werden, da k eine gute Quantenzahl sein soll.

3.11 Wahl des Basissystems zur Beschreibung der Paaraufspaltung

Es bieten sich zwei Kopplungsschemata zur Beschreibung der Paaraufspaltung an, die je nach der relativen Stärke der beiden interessierenden Wechselwirkungen nahegelegt werden. Ausgehend von den folgenden drei Basisvektoren für das System aus Kern und Elektronenhülle, nämlich dem Vektor $\vec{k}$ für einen FS-Term, dem Spinvektor $\vec{s}_{5g}$ des äußeren Elektrons und dem Kernspin $\vec{I}$, dessen Quantenzahl I den Wert I = 3/2 für beide Kupferisotope besitzt, gelangt man zu den Vektorkopplungsbildern der Figur 2.



a. b.

Figur 2: Darstellung von Vektorkopplungsbildern zur Beschreibung der HFS der $3d^9 5g$-Konfiguration im CuII. $\vec{k}$, $\vec{s}$, $\vec{I}$ sind die Grundvektoren des Systems aus Elektronenhülle und Kern. Der resultierende Gesamtdrehimpuls $\vec{F}$ eines HFS-Terms wird über den Zwischenvektor $\vec{J}$ im Falle a bzw. $\vec{G}$ im Fall b erhalten *).

*) Eine dritte Kopplungsmöglichkeit, die von einer Kernspin-Spin-Kopplung ausgeht, betrachten wir nicht, da dieser Wechselwirkung hier keine physikalische Bedeutung zukommt.

Danach kann man zunächst $\vec{k}$ mit $\vec{s}$ zum Gesamtdrehimpuls $\vec{J}$ der Elektronenhülle koppeln, der dann weiter mit dem Kernspin $\vec{I}$ zum Drehimpuls $\vec{F}$ des betrachteten Systems koppelt. Die Eigenzustände dieses (IJ)-Schemas sind damit anzugeben als

$$|IJ, F\} = |(j_d l_g)\ k\ s, J\ I\ |F\} \qquad (3.1/1)$$

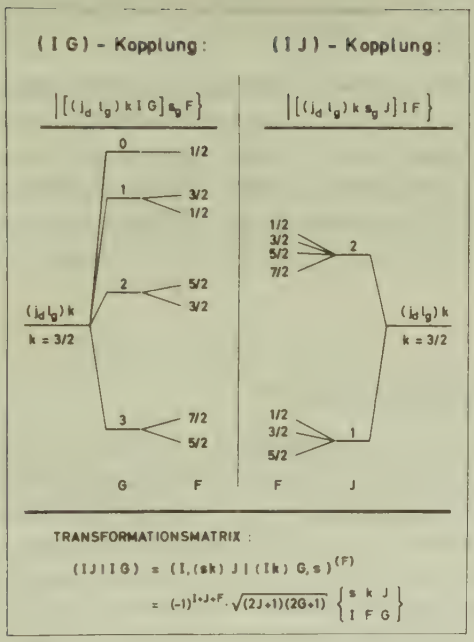
Eine weitere Kopplungsmöglichkeit zeigt Fig. 2b. Hier ist zunächst $\vec{k}$ mit $\vec{I}$ zu einem Vektor $\vec{G}$ gekoppelt, über den man mit dem Spin $\vec{s}$ wieder zum Gesamtdrehimpulsvektor $\vec{F}$ kommt. Dieses Schema nennen wir (IG)-Kopplung, für dessen Eigenzustände nun zu schreiben ist:

$$|IG, F\} = |(j_d l_g)\ k\ I, G s_g\ |F\} \qquad (3.1/2)$$

Die Eigenzustände der IJ-Kopplung werden dann eine gute Näherung für die Energielage der F-Multipletts darstellen, wenn die Spin-Bahn-Wechselwirkung die magnetische Wechselwirkung zwischen Kern und Hülle beträchtlich an Stärke übertrifft, so daß letztere nur eine Störung bedeutet. Dieses Schema wird demnach fast immer zur Darstellung der HFS angewandt, da bei den bisher untersuchten Strukturen die Aufspaltung der J-Terme ca. 10^3mal größer ist als die der F-Terme. Dann sind nämlich die Nicht-Diagonalelemente des HFS-Störoperators zu vernachlässigen und damit bleibt J trotz der zusätzlichen Wechselwirkung eine gute Quantenzahl. In Figur 3 ist rechts schematisch jene Termlage aufgezeichnet, die mit dieser Kopplungsart erklärt werden kann.

Das IG-Schema bietet demgegenüber dann eine näherungsweise Beschreibung der F-Energieniveaus, falls der entgegengesetzte Fall angenommen werden kann, wenn also nunmehr die Spin-Bahn-Kopplung als Störung der HFS-Wechselwirkung angesetzt werden kann. Das Aufspaltungsbild, das die diesem Schema angemessene Situation demonstriert, ist für den gleichen FS k-Term ebenfalls in Figur 3 gezeichnet.

Diese orientierende Betrachtung läßt nun in Verbindung mit der oben gegebenen Abschätzung über die Stärke der zur Diskussion



igur 3: Schematische Darstellung der HFS-Aufspaltung eines FS-Termes k = 3/2

ährend die Lage der HFS F-Terme, wie sie links in der Figur ufgezeichnet ist, zweckmäßig mit (IG)-Kopplungsfunktionen eschrieben wird, sind für die Darstellung der Energielagen er F-Terme, wie sie rechts gezeichnet sind, die (IJ)-Kopp-ungsfunktionen eine bessere Näherung.

itangegeben ist die Transformationsmatrix, die beide Kopp-ungsschemata miteinander verbindet.

stehenden Wechselwirkungen sogleich darauf schließen, daß keines der beiden Schemata geeignet sein wird, in einfacher Weise eine Deutung der Experimente zu gestatten. In Abschnitt 3.3 wird gezeigt, daß diese Vermutung zutrifft. Es ist vielmehr zu fordern, intermediäre Kopplung zwischen den beiden angeführten Kopplungsarten zuzulassen.

Wenn nun auch vom physikalischen Standpunkt beide Schemata ersichtlich unterschiedliche Situationen beschreiben, so sind sie natürlich in mathematischer Sicht völlig äquivalent: Durch die in Figur 3 gleichfalls angegebene unitäre Transformation können sie ineinander übergeführt werden. Somit steht es uns frei, das IJ-Schema als Basis zu wählen, zumal es uns einfacher zu handhaben erscheint.

3.12 Matrixelemente der Störoperatoren

Der nächste Schritt ist nun vorgezeichnet: Auf den Satz von Eigenfunktionen $|(ks)J,I,\ F\ M\rangle$, die zu der gewählten Basis gehören, sind der Spin-Bahn-Operator H_{sl} und der magnetische Dipolwechselwirkungsoperator H_{mg} im Sinne einer Störungsrechnung anzuwenden. Das besagt, daß an Stelle der exakten Lösung, die die Diagonalisierung der Matrix

$$W = \langle \alpha k\ s\ J\ I\ F\ M\ |H_{FS} + H_{St}|\ \alpha' k'\ s'\ J'\ I'\ F'\ M' \rangle \qquad (3.1/3)$$

fordert, wo H_{RS} der der FS Wechselwirkungsenergie W_{FS} korrespondierende Operator ist und $H_{St} = H_{ls} + H_{mg}$ gesetzt wurde, nur die Untermatrix W_{St} der Störung H_{St} aufzustellen und zu diagonalisieren ist:

$$W_{St} = \langle \alpha k\ s\ J\ I\ F\ M\ |H_{St}|\ \alpha k\ s'\ J'\ I'\ F'\ M' \rangle \qquad (3.1/4)$$

(α steht für alle zusätzlichen Quantenzahlen, die nötig sind, einen Elektronenzustand festzulegen.)

Die Störung soll also nur durch den Raum der entarteten Zustände des Operators H_{FS} definiert sein. Damit fragen wir allein nach

der zusätzlichen Termenergieaufspaltung ΔW_F, die ein FS-Term k mit dem Energieeigenwert $W_k = \langle H_{FS} \rangle_{jlk}$ durch die Störung in 1. Näherung erfährt. Die Wirkung von H_{St} auf die Eigenfunktionen kann für seine beiden Anteile getrennt behandelt werden.

a) Die Spin-Bahn-Wechselwirkungsenergie W_{sl} eines Elektrons wird bestimmt durch das skalare Produkt der magnetischen Momente von Spin und Bahnbewegung. Demnach setzt man üblicherweise den entsprechenden Operator

$$H_{sl} = \xi(r) \cdot \vec{l} \cdot \vec{s} \,, \qquad (3.1/5)$$

wobei $\vec{l}$ und $\vec{s}$ die Drehimpulsoperatoren von Bahn und Spin sind und

$$\xi(r) = \frac{1}{2\, m^2\, c^2} \; \frac{1}{r} \; \frac{\partial V}{\partial r} \qquad (3.1/6)$$

abgekürzt wurde.

Wir schreiben Gl. (3.1/5) nun sogleich in das skalare Produkt zweier irreduzibler Tensoren 1. Ordnung (Vektoren) um:

$$H_{sl} = \xi(r) \cdot (l^{(1)} \cdot s^{(1)}) \qquad (3.1/5')$$

Die Einführung irreduzibler Tensoren bringt bekanntlich den Vorteil, die Matrixelemente ihrer Winkelanteile leicht berechnen zu können. Falls man nämlich ihre Vertauschungsrelationen mit den das System beschreibenden Drehimpulsoperatoren kennt, kann man auf allgemein gültige Gleichungen, die in der Literatur zusammengestellt sind, zurückgreifen. Ausführliche Darstellungen über den Tensorformalismus geben z. B. [Ra 42b], [Ed 64] und [Me 62].

Die in dieser Arbeit benutzten Ausdrücke für die auftretenden Matrixelemente findet man bei Shalit und Talmi [ST 63] .
Da $l^{(1)}$ und $s^{(1)}$ auf verschiedene Freiheitsgrade des (5g)-Elektrons wirken, ist die Matrix von H_{sl} in der vorliegenden Darstellung $|k\ s\ J\}$ zu reduzieren *).

*) Da r^2 mit $l^{(1)}$ kommutiert, so ist auch $\xi(r) \cdot l^{(1)}$ mit $l^{(1)}$ vertauschbar.

$$W_{sl} = \langle \alpha k\ s\ J\ m | \xi(r)\ l^{(1)} \cdot s^{(1)} | \alpha k\ s'\ J'\ m' \rangle \qquad (3.1/7)$$

$$= \delta_{JJ'}\delta_{mm'}(-1)^{k+s+J} \begin{Bmatrix} k & s & J \\ s' & k & 1 \end{Bmatrix} \langle \alpha k || \xi(r)\ l^{(1)} || \alpha k \rangle \langle s || s^{(1)} || s' \rangle$$

Die Matrix zu $l^{(1)}$ kann weiter ausreduziert werden:

$$\langle \alpha k || \xi(r)\ l^{(1)} || \alpha k \rangle = \langle \alpha_d j_d \alpha_g l_g k || \xi(r)\ l^{(1)} || \alpha'_d j'_d \alpha'_g l'_g k \rangle$$

$$= \delta_{j_d j'_d}\delta_{\alpha_d \alpha'_d}(-1)^{j_d + l'_g + k + 1} (2k+1) \begin{Bmatrix} l_g & k & j_d \\ k & l'_g & 1 \end{Bmatrix} \qquad (3.1/8)$$

$$\times \langle \alpha_g l_g || l^{(1)} || \alpha'_g l'_g \rangle \langle \alpha_g l_g || \xi(r) || \alpha'_g l'_g \rangle$$

Berücksichtigt man, daß für das reduzierte Matrixelement eines beliebigen Operators J gilt:

$$\langle \alpha J || J^{(1)} || \alpha' J' \rangle = \delta_{\alpha\alpha'}\delta_{JJ'} \sqrt{J(J+1)(2J+1)}, \qquad (3.1/9)$$

so erhält man für (3.1/7) mit (3.1/8) und (3.1/9) die Diagonalmatrix

$W_{sl} =$

[k]	J	J - 1
J	f(ksJ) · ζ_{5g}	0
J-1	0	f(ksJ-1) · ζ_{5g}

(3.1/10)

Ihre Elemente sind die Erwartungswerte des Operators H_{sl} zum Zustand $|k\ s\ J\rangle$ und geben den Energieabstand ΔW_J der J-Terme von der Termlage W_k eines FS-Niveaus k an:

$$\Delta W_J = \langle H_{sl} \rangle_{ksJ} = f(ksJ) \cdot \zeta_{5g} \qquad (3.1/11)$$

Die Funktion f(ksJ) stellt das Ergebnis der Integration über den Winkelanteil der Eigenfunktionen dar. Für definierte Quanten-

ahlen und mit den numerischen Werten für die Wigner 6j Symbole *)
rgibt sich ein Zahlenfaktor.

Der Radialanteil der Matrixelemente von H_{sl} ist in ζ_{5g} zusammengefaßt:

$$\zeta_{5g} = \hbar^2 \int_0^\infty R^2(5g)\, \xi(r)\, dr$$

$$\text{mit} \int_0^\infty R^2(5g)\, dr = 1 \qquad (3.1/12)$$

Der Wert für ζ_{5g} muß dem Experiment entnommen werden. Dieser kann dann mit Rechnungen, in die im wesentlichen Ansätze für die Radialeigenfunktionen R(5g) eingehen, verglichen werden und so die zu Grunde gelegten Modellvorstellungen testen.

Abschließend sei noch kurz erläutert, wie sich die Näherung von (3.1/4) gegenüber (3.1/3) auswirkt. Zunächst sieht man, daß der Operator H_{sl} nicht mit den Operatoren k^2 und s^2 vertauschbar ist, sondern mit $J^2 = (k + s)^2$. Demnach ist tatsächlich in Strenge Gl. (3.1/3) zu lösen. Man berechnet für die Energie eines J-Termes in weiterer Näherung gegenüber (3.1/11)

$$W_J = W_k + \langle H_{sl}\rangle_{ksJ} + \sum_{k's \neq ks} \frac{|\langle \alpha ksJ \| H_{sl} \| \alpha' k's'J\rangle|^2}{(W_k + \langle H_{sl}\rangle_{ksJ}) - (W_{k'} + \langle H_{sl}\rangle_{k's'J})} \qquad (3.1/13)$$

($W_k = \langle H_{FS}\rangle_{jlk}$: Termenergie eines FS-Niveaus k)

Der Unterschied zu (3.1/11) liegt in der Vernachlässigung der Summe. Da J' ≡ J ist und k' mit k wegen (3.1/7) die Dreiecksbedingung Δ(kk'1) erfüllen muß, reduziert sich diese zunächst auf zwei Glieder. Ferner ist nach (3.1/8) in Verbindung mit

---

*) Die Racah-Koeffizienten W wurden der Tabelle von Mathews [Ma 60] entnommen. Sie stehen in einfacher Beziehung zu den durch eine größere Symmetrie ausgezeichneten 6j Symbolen:

$$W(abcd,ef) = (-1)^{a+b+c+d} \begin{Bmatrix} a & b & e \\ d & c & f \end{Bmatrix}.$$

(3.1/9) zu fordern, daß k' zur gleichen Parentgruppe wie k gehört. ($\alpha \equiv \alpha' \equiv \alpha_d J_d\, \alpha_g l_g$) Es trägt damit von der Summe nur ein Glied den Betrag $|\delta W_J|$ zur Energie W_J bei.

Da $|W_k - W_{k'}|/hc > 20$ K ist, schätzt man mit $\zeta_{5g} = 30$ mK als obere Grenze für die zusätzliche Aufspaltung ab

$$|\delta W_J|\ /hc \leq 0.2\ \text{mK},$$

ein Wert, der gegenüber

$$\Delta W_J\ /hc \geq 45\ \text{mK}$$

nicht ins Gewicht fällt. (Allgemein gilt für beliebige Werte von ζ_{5g}: $|\delta W_J|/\Delta W_J \leq 7 \cdot 10^{-5}\ \zeta_{5g}/\text{mK}$.)

Es sei hier vermerkt, daß dagegen für eine Deutung der Paaraufspaltung der 4f-Konfiguration im schon erwähnten NeI Spektrum (s. Abschn. 2.2) die jetzt vernachlässigten nichtdiagonalen Matrixelemente bedeutsam sind.

b) Die magnetische Dipolwechselwirkung resultiert aus der Wechselwirkung der magnetischen Momente von Kern und Hüllenelektronen. Sie ist Anlaß für die Hyperfeinstruktur eines J-Termes, also dessen Aufspaltung in verschiedene F-Niveaus mit $|J-I| \leq F \leq J+I$. Die Energie dieser Wechselwirkung W_{mg} kann man schreiben als Produkt aus magnetischem Kernmoment $\vec{\mu}_I$ und dem durch die Elektronenwolke am Kernort erzeugten Magnetfeld $\vec{H}(o)$.

$$W_{mg} = -\,\vec{\mu}_I \cdot \vec{H}(o) \qquad (3.1/14)$$

Dabei setzt man in Analogie zum Elektron $\vec{\mu}_I$ proportional zum Kernspin $\vec{I}$

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_I &= \mu_K \cdot g_I \cdot \vec{I} \\ &= \mu_B \cdot g'_I \cdot \vec{I} \end{aligned} \qquad (3.1/15)$$

($\mu_B = e\hbar/2m_e c$ = 1 Bohr'sches Magneton

$\mu_K = \frac{m_e}{m_p}\mu_B$ = 1 Kernmagneton

m_e = Elektronenmasse

m_p = Protonenmasse

$g_I = \frac{m_p}{m_e} g_I'$ = Kern- g Faktor)

Zerlegt man $\vec{H}(0)$ in einen Bahn- und Spinanteil

$$\vec{H}(0) = \vec{H}^l(0) + \vec{H}^s(0) \qquad (3.1/16)$$

und setzt für $\vec{H}^l(0)$ das Feld einer kreisenden Punktladung und für $\vec{H}^s(0)$ das Feld des magnetischen Elektronendipols am Kernort an, so ergeben die Rechnungen ([Ko 56], [Bl 67]):

$$W_{mg} = \vec{I} \cdot \vec{B}$$

mit $\vec{B} = -2\mu_B^2 g_I' \frac{1}{r^3}\left(-\vec{l} + \vec{s} - \frac{3(\vec{s}\cdot\vec{r})\vec{r}}{r^2}\right)$, (3.1/17)

wobei von der in der Literatur verbreiteten Abkürzung

$$\vec{B} = -\mu_B g_I' \vec{H}(0) \qquad (3.1/18)$$

Gebrauch gemacht ist.

Deutet man $\vec{I}$ und $\vec{B}$ als Vektoroperatoren, so gelangt man zu dem Hamiltonoperator H_{mg} der Dipolwechselwirkung, dessen Erwartungswert der magnetischen Wechselwirkungsenergie W_{mg} korrespondiert.

$$H_{mg} = \vec{I} \cdot \vec{B} \qquad (3.1/19)$$

Trees [Tr 53] konnte B in einen irreduziblen Tensoroperator umformen, so daß nun zu schreiben ist

$$H_{mg} = I^{(1)} \cdot B^{(1)} \qquad (3.1/19')$$

$$B^{(1)} = -2\mu_B^2 g_I' \frac{1}{r^3}\left(-l^{(1)} + \sqrt{10}\,[s^{(1)} \times C^{(2)}]^{(1)}\right) \quad *)$$

---

*) Der Tensor $C^{(k)}$ besteht aus dem Satz von Kugelfunktionen

$$C_q^{(k)} = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}}\, Y_q^k \quad q = -k, -k+1, \ldots, -k.$$

$$C_q^{(2)} = \sqrt{\frac{4\pi}{5}}\, Y_q^2 \quad q = -2, -1, 0, +1, +2$$

Diese Darstellung gilt zunächst für die Wechselwirkung zwischen Kern und einem Elektron mit $l \neq 0$. Bei mehreren Leuchtelektronen, denn nur diese haben ein resultierendes magnetisches Moment, ist $B^{(1)}$ als eine Summe über die beteiligten Elektronen anzusetzen, so daß im vorliegenden Fall

$$B^{(1)} = B^{(1)}_d + B^{(1)}_g \qquad (3.1/20)$$

Doch dürfen wir von vorherein die Matrixelemente zu $B^{(1)}_g$ vernachlässigen, da ihr Beitrag mindestens um das Verhältnis aus Elektronen- zu Protonenmasse kleiner als die Spin-Bahn-Wechselwirkung des 5g-Elektrons ist.

Da nun $I^{(1)}$ auf den Kernanteil der Eigenfunktionen wirkt, $B^{(1)}$ nur auf das d-Lochelektron, kann W_{mg} durch die reduzierten Matrixelemente der beiden Operatoren dargestellt werden: *)

$$W_{mg} = \langle \alpha JIFM | I^{(1)} \cdot B^{(1)} | \alpha' J' I F' M' \rangle \qquad (3.1/21)$$

$$= \delta_{FF'} \delta_{MM'} (-1)^{J'+I+F} \begin{Bmatrix} J & I & F \\ I & J' & 1 \end{Bmatrix} \langle I || I^{(1)} || I \rangle \langle \alpha J || B^{(1)} || \alpha J' \rangle$$

---

*) Zu einem vertrauten Ausdruck gelangt man, wenn das Matrixelement von H_{mg} in einer bezüglich I^2, J^2, F^2 und M diagonalen Darstellung gebildet werden darf, wie es gewöhnlich der Fall ist. Führt man das 6j-Symbol explizit aus (Edmonds [Ed 64], Tab. 5) und berücksichtigt für die I-Matrix den Wert aus Gleichung (3.1/9), so erhält man:

$$\langle \alpha JIFM | H_{mg} | \alpha' JIFM \rangle = \frac{2K \sqrt{I(I+1)(2I+1)} \langle \alpha J || B^{(1)} || \alpha' J \rangle}{\sqrt{2J\ (2J+1)(2J+2)\ 2I\ (2I+1)\ (2I+2)}}$$

$$= \frac{K}{2} \cdot A(J) \qquad (3.1/21')$$

mit $K = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)$

und $A(J) = \dfrac{\langle \alpha J || B^{(1)} || \alpha' J \rangle}{\sqrt{J(J+1)(2J+2)}}$

A(J) ist der "HFS-Aufspaltungsfaktor" eines FS-Termes mit der (guten) Quantenzahl J.

Während man die reduzierte I-Matrix nach Gleichung (3.1/9) sogleich explizit angeben kann, kommt man für die B-Matrix nach zweimaliger Reduktion zu folgendem Ausdruck:

$$\langle jlksJ\|B^{(1)}\|\, jlksJ'\rangle = (-1)^{k+s+J'+1}\sqrt{(2J+1)(2J'+1)}\begin{Bmatrix} k & J & s \\ J' & k & 1 \end{Bmatrix} \times \frac{(2k+1)\,[j(j+1)+k(k+1)-l(l+1)]}{\sqrt{j(j+1)(2j+1)\;2k\;(2k+1)\;(2k+2)}}\langle j\|B^{(1)}\|\, j\rangle \qquad (3.1/22)$$

Für die Matrix $\langle j\|B^{(1)}\|j\rangle$ gilt folgende Identität mit der reduzierten Matrix in Condon und Shortley Normierung [CS 35]

$$\frac{\langle j\|B^{(1)}\|j\rangle}{\sqrt{j(j+1)(2j+1)}} = \langle j \vdots B \vdots j\rangle := a_j \qquad (3.1/23)$$

Es ist üblich, diese abzukürzen und als "Einelektronen-Aufspaltungsfaktor" a_j zu bezeichnen. Dieser enthält u. a. ein Integral über die Radialeigenfunktionen des d^9-Elektrons und gestattet die Beschreibung des HFS-Multipletts eines FS k-Termes, da er nicht mehr von F abhängt.

Es muß hervorgehoben werden, daß in der vorgenommenen Näherungsrechnung nach Gl. (3.1/4) Matrixelemente $\langle j'\|B^{(1)}\|j'\rangle$ und $\langle j\|B^{(1)}\|j'\rangle$ als Störungen höherer Ordnung zwangsläufig unberücksichtigt bleiben. (j' gehört einer anderen Parentgruppe als j an.) Die Berechtigung für dieses Vorgehen ergibt sich aus analogen Betrachtungen zur Diskussion von H_{sl}. Im übrigen wird gerade bei diesen Rechnungen besonders deutlich, wie vorteilhaft ein dem Problem (und damit der Form der Operatoren) angepaßtes Basissystem sein kann. Dagegen müssen natürlich die nichtdiagonalen Elemente $\langle J\|B^{(1)}\|\, J'\rangle$ hier mitgenommen werden, jene Beiträge also, die zumeist in den bisher guten Darstellungen der HFS zu vernachlässigen waren, da man sich wegen der Kleinheit der HFS-Störung dort auf die Matrixelemente von H_{mg} in einer bezüglich J^2, I^2, F^2, M_F diagonalen Darstellung beschränken konnte. Erst in neuerer Zeit sind sie im Zuge der gesteigerten Meßtechnik in ausgewählten Fällen nachträglich als Korrekturen 2. Ordnung

zu beachten (s. z. B. [BLL 67], HFS der ^{197}Au $^{2}D_{3/2}$, $^{4}F_{9/2}$ Terme). Wir müssen sie demgegenüber hier von vornherein berücksichtigen, da der (unbekannte) Energieabstand zwischen J und J' eines k-Termes durchaus vergleichbar oder gar kleiner als die magnetische Dipolaufspaltung sein kann.

Um die Energiematrix W_{St} der Gesamtstörung zu erhalten, sind nach Gleichung (3.1/4) die Matrizen W_{sl} und W_{mg} zu addieren. Das Ergebnis ist in den Tabellen 2, 3, 4 für die Terme k = [3/2], [5/2], [13/2] der unteren Parentgruppe mit j_d = 5/2 zusammengestellt.

Tabelle 2

Matrizen W_{St} (F) der Hyperfeinstruktur-Energieaufspaltung des Termes $3d^9\ ^2D_{5/2}\ 5g\ [3/2]_{2,1}$ $(3d^9 5g\ ^2D_2,\ ^3D_1)$

F = 1/2	a	b
a	$\frac{3}{2}\,\zeta_{5g} + \frac{27}{8}\,a_{5/2}$	$\frac{\sqrt{15}}{8}\,a_{5/2}$
b	$\frac{\sqrt{15}}{8}\,a_{5/2}$	$-\frac{5}{2}\,\zeta_{5g} + \frac{25}{8}\,a_{5/2}$

F = 3/2	a	b
a	$\frac{3}{2}\,\zeta_{5g} + \frac{9}{4}\,a_{5/2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}\,a_{5/2}$
b	$\frac{\sqrt{3}}{2}\,a_{5/2}$	$-\frac{5}{2}\,\zeta_{5g} + \frac{5}{4}\,a_{5/2}$

F = 5/2	a	b
a	$\frac{3}{2}\,\zeta_{5g} + \frac{3}{8}\,a_{5/2}$	$\frac{3\sqrt{7}}{8}\,a_{5/2}$
b	$\frac{3\sqrt{7}}{8}\,a_{5/2}$	$-\frac{5}{2}\,\zeta_{5g} - \frac{15}{8}\,a_{5/2}$

F = 7/2	a
a	$\frac{3}{2}\,\zeta_{5g} - \frac{9}{4}\,a_{5/2}$

a : $|J\ I\ F\rangle = |2\ 3/2\ F\rangle$
b : $|J'I\ F\rangle = |1\ 3/2\ F\rangle$

T a b e l l e 3

Matrizen $W_{St}(F)$ der Hyperfeinstruktur-Energieaufspaltung des Termes $3d^9\ ^2D_{5/2}\ 5g\ [5/2]_{3,2}$ $(3d^9 5g\ ^3D_3,\ ^1D_2)$

F = 1/2	b
b	$-2\zeta_{5g} + \frac{3}{4} a_{5/2}$

F = 3/2	a	b
a	$\frac{10}{7} \zeta_{5g} + \frac{5}{7} a_{5/2}$	$\frac{\sqrt{7}}{28} a_{5/2}$
b	$\frac{\sqrt{7}}{28} a_{5/2}$	$-2 \zeta_{5g} + \frac{1}{2} a_{5/2}$

F = 5/2	a	b
a	$\frac{10}{7} \zeta_{5g} + \frac{5}{12} a_{5/2}$	$\frac{2\sqrt{2}}{21} a_{5/2}$
b	$\frac{2\sqrt{2}}{21} a_{5/2}$	$-2 \zeta_{5g} + \frac{1}{12} a_{5/2}$

F = 7/2	a	b
a	$\frac{10}{7} \zeta_{5g}$	$\frac{\sqrt{15}}{28} a_{5/2}$
b	$\frac{\sqrt{15}}{28} a_{5/2}$	$-2 \zeta_{5g} - \frac{1}{2} a_{5/2}$

F = 9/2	a
a	$\frac{10}{7} \zeta_{5g} - \frac{15}{28} a_{5/2}$

a : $|J\ I\ F\rangle = |3\ 3/2\ F\rangle$
b : $|J'I\ F\rangle = |2\ 3/2\ F\rangle$

Tabelle 4

Matrizen $W_{St}(F)$ der Hyperfeinstruktur-Energieaufspaltung des Termes $3d^9\ ^2D_{5/2}\ 5g\ [13/2]_{7,6}$ $(3d^9 5g\ ^3I_7,\ ^3I_6)$

F = 9/2	b
b	$-\frac{120}{52}\zeta_{5g} - \frac{225}{52}a_{5/2}$

F = 11/2	a	b
a	$\frac{728}{364}\zeta_{5g} - \frac{1560}{364}a_{5/2}$	$-\frac{5\sqrt{55}}{364}a_{5/2}$
b	$-\frac{5\sqrt{55}}{364}a_{5/2}$	$-\frac{840}{364}\zeta_{5g} - \frac{750}{364}a_{5/2}$

F = 13/2	a	b
a	$\frac{728}{364}\zeta_{5g} - \frac{715}{364}a_{5/2}$	$-\frac{80\sqrt{3}}{364}a_{5/2}$
b	$-\frac{80\sqrt{3}}{364}a_{5/2}$	$-\frac{840}{364}\zeta_{5g} + \frac{225}{364}a_{5/2}$

F = 15/2	a	b
a	$2\zeta_{5g} + \frac{5}{7}a_{5/2}$	$-\frac{5\sqrt{663}}{364}a_{5/2}$
b	$-\frac{5\sqrt{663}}{364}a_{5/2}$	$-\frac{840}{364}\zeta_{5g} + \frac{1350}{364}a_{5/2}$

F = 17/2	a
a	$2\zeta_{5g} + \frac{15}{4}a_{5/2}$

a : J = 7, I = 3/2
b : J = 6, I = 3/2

3.13 Energielage des HFS-Multipletts eines FS-Termes k in intermediärer Kopplung

Durch Diagonalisierung der Matrix W_{St} erhält man die Zusatzenergie $Æ_F = \Delta W_F/hc$ aller F-Niveaus des HFS-Multipletts eines FS-Termes [k]. Diese Energien - die wir in Zukunft abkürzend mit E bezeichnen - sind als Lösungen der resultierenden Säkulargleichungen in den Parametern a_J und ζ_{5g} beispielhaft für die Terme [3/2], [5/2] und [13/2] in den Tabellen 5, 6, 7 aufgeführt.

Man sieht, daß E/a_J nur eine Funktion von $\chi = \zeta/a_J$ ist, so daß der Einfluß der relativen Stärke der beiden berücksichtigten Störwechselwirkungen auf die Energielage graphisch dargestellt und diskutiert werden kann. Dies ist in Figur 4a verwirklicht, wo die Termlage des HFS-Multipletts für den Übergang von der IC-Kopplung ($a_J \gg \zeta$) zur IJ-Kopplung ($\zeta \gg a_J$) mit einem Rechner berechnet und mit einem Drucker vom Lochstreifen direkt ausgedruckt ist.

Da für $a_J \to 0$ die Ordinatenwerte und gleichzeitig mit $\chi \to \infty$ die Abszissenwerte unendlich groß würden, ist folgende Normierung getroffen worden, um die wahren Abstandsverhältnisse der Niveaus für alle χ von $0 \leq \chi \leq \infty$ darstellen zu können:
Wir setzen

$$a_J = a_0 \cdot \cos\varphi$$
$$\zeta_{5g} = \zeta_0 \cdot \sin\varphi \qquad (0 \leq \varphi \leq \pi/2) \tag{3.1/24}$$

Damit geht $E/a_J = f(\chi)$ über in

$$E/a_J \cdot \frac{1}{\sqrt{1+\gamma^2}} = f(\gamma) \tag{3.1/25}$$

wobei $\gamma := \tan\varphi = \frac{a_0}{\zeta_0} \cdot \frac{\zeta}{a_J}$ gesetzt ist.

Wir tragen diese Funktion gegen $\gamma/1+\gamma$ auf und überstreichen damit - wie gefordert - den Wertebereich $0 \leq \gamma \leq \infty$. Ferner gilt, daß praktisch auf der linken Seite des Diagramms E/a_J gegen γ und auf der rechten Seite E/ζ gegen $1 - 1/\gamma$ aufgetragen ist. Der Ansatz (3.1/24) bewirkt dabei ein zunächst lineares Anwachsen der Aufspaltung, entsprechend einer Berücksichtigung der zusätzlichen Matrixelemente in 1. Näherung. Durch geeignete Wahl der Konstanten a_0 und ζ_0 kann man es erreichen, daß die Aufspaltungen an den beiden Enden gleich groß werden. Von dieser Möglichkeit haben wir keinen Gebrauch gemacht, sondern stets $a_0 = \zeta_0$ gesetzt, so daß bei $\gamma = 1$ immer $\zeta = a_J$ ist.

Zunächst findet man in den Grenzlagen des Diagramms das Bild der Figur 3 wieder, was als unmittelbare Folgerung der unitären Transformation zu deuten ist, die beide Kopplungsschemata verbindet. Dabei ist die Verknüpfung der Art, daß sich gleiche F-Terme beim Übergang nicht schneiden. (Sh. [NW 29], wo dieses Verhalten allgemein bewiesen wird.) Somit ist eine eindeutige Zuordnung der Terme möglich. Darüberhinaus können wir dem Diagramm entnehmen, daß im Zwischenkopplungsgebiet die Energielage keinem der beiden Schemata entspricht. (Sh. auch Figur 4b und Figur 4c.) Geht man z. B. von der IJ-Kopplung aus, die wir als Ausgangsbasis unserer Rechnungen wählten, so liest man ab, daß die Abstände der F-Terme, die auf einem Zustand $|k\ s\ J\rangle$ aufbauen, bei wachsendem a_j immer stärker von der Landè-Intervallregel abweichen. Wir müssen diese Tatsache auf den steigenden

Tabelle 5

Gleichungen der Energiewerte E_F für das HFS-Multiplett des Termes $3d^9\ ^2D_{5/2}\ [3/2]_{2,1}$ $\quad (3d^9 5g\ ^3D_2,\ ^3D_1)$

$$E_{F=1/2}\left(\begin{smallmatrix}A\\B\end{smallmatrix}\right) = \frac{13\,a - 2\zeta}{4} \pm \frac{1}{2}(a^2 + 2\,a\,\zeta + 16\zeta^2)^{1/2}$$

$$E_{F=3/2}\left(\begin{smallmatrix}A\\B\end{smallmatrix}\right) = \frac{7\,a - 2\zeta}{4} \pm (a^2 + 2\,a\,\zeta + 4\zeta^2)^{1/2}$$

$$E_{F=5/2}\left(\begin{smallmatrix}A\\B\end{smallmatrix}\right) = -\frac{3a + 2\zeta}{4} \pm \frac{1}{2}(9a^2 + 18a\zeta + 16\zeta^2)^{1/2}$$

$$E_{F=7/2}\left(\begin{smallmatrix}A\\B\end{smallmatrix}\right) = -\frac{9}{4}\,a + \frac{3}{2}\,\zeta$$

A : $|\hat{J}_1\ I\ F\rangle = |\hat{2}\ 3/2\ F\rangle$ $\qquad a := a_{5/2}(3d)$

B : $|\hat{J}_2\ I\ F\rangle = |\hat{1}\ 3/2\ F\rangle$ $\qquad \zeta := \zeta_{5g}$

Tabelle 6

Gleichungen der Energiewerte E_F für das HFS-Multiplett des Termes $3d^9\ ^2D_{5/2}\ 5g\ [5/2]_{3,2}$ $(3d^9 5g\ ^3D_3,\ ^1D_2)$

$$E_{F=1/2}\ (B) = \frac{3}{4}\,a - 2\zeta$$

$$E_{F=3/2}\ \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \frac{17\,a - 8\zeta}{28} \pm \frac{1}{7}\left(a^2 + 18a\zeta + 144\zeta^2\right)^{1/2}$$

$$E_{F=5/2}\ \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \frac{7\,a - 8\zeta}{28} \pm \frac{1}{14}\left(9a^2 + 112a\zeta + 576\zeta^2\right)^{1/2}$$

$$E_{F=7/2}\ \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = -\frac{7\,a + 8\zeta}{28} \pm \frac{1}{7}\left(4a^2 + 42a\zeta + 144\zeta^2\right)^{1/2}$$

$$E_{F=9/2}\ (A) = -\frac{15}{28}\,a + \frac{10}{7}\,\zeta$$

A : $|\hat{J}_1\ I\ F\rangle = |\hat{3}\ \ 3/2\ \ F\rangle$ $\qquad a := a_{5/2}(3d)$

B : $|\hat{J}_2\ I\ F\rangle = |\hat{2}\ \ 3/2\ \ F\rangle$ $\qquad \zeta := \zeta_{5g}$

Tabelle 7

Gleichungen der Energiewerte E_F für das HFS-Multiplett des Termes $3d^9\ ^2D_{5/2}\ 5g\ [13/2]_{7,6}$ $(3d^9 5g\ ^3I_7,\ ^3I_6)$

$$E_{F=9/2}\ (B) = -\frac{225}{52}\,a - \frac{30}{13}\,\zeta$$

$$E_{F=11/2}\ \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = -\frac{165\,a + 8\zeta}{52} \pm \frac{4}{52}\left(225a^2 - 810a\zeta + 784\zeta^2\right)^{1/2}$$

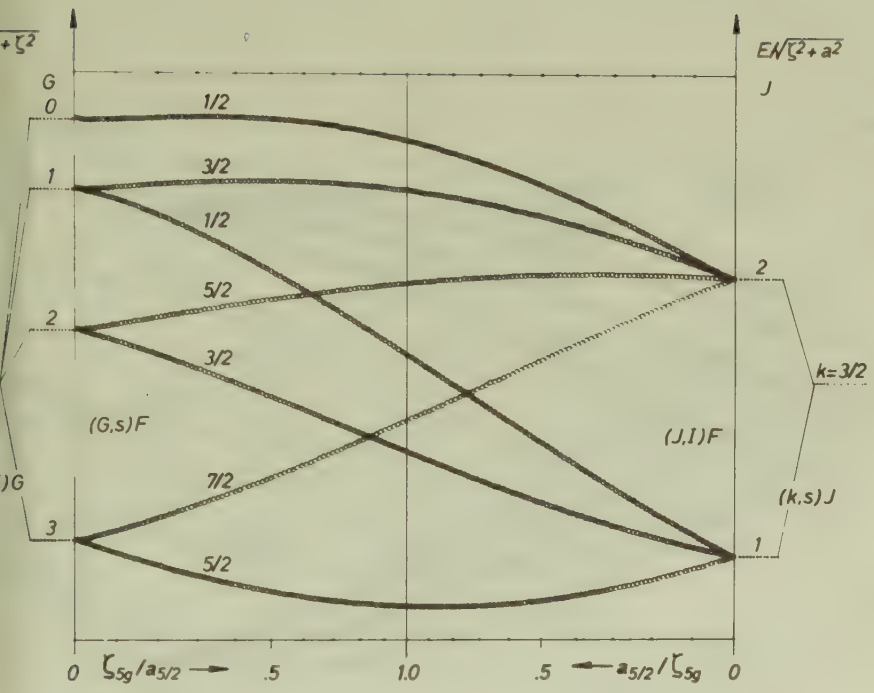
$$E_{F=13/2}\ \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = -\frac{35\,a + 8\zeta}{52} \pm \frac{2}{52}\left(1225a^2 - 3760a\zeta + 3136\zeta^2\right)^{1/2}$$

$$E_{F=15/2}\ \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \frac{115\,a - 8\zeta}{52} \pm \frac{4}{52}\left(400a^2 - 1090a\zeta + 784\zeta^2\right)^{1/2}$$

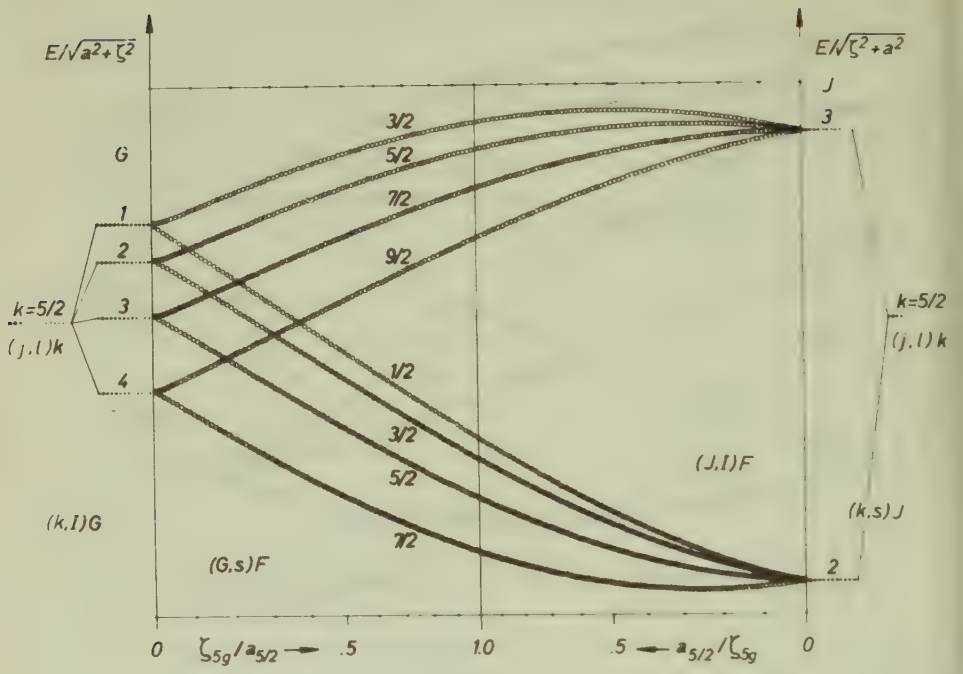
$$E_{F=17/2}\ (A) = \frac{15}{4}\,a + 2\zeta$$

A : $|\hat{J}_1\ I\ F\rangle = |\hat{7}\ \ 3/2\ F\rangle$ $\qquad a := a_{5/2}\ (3d)$

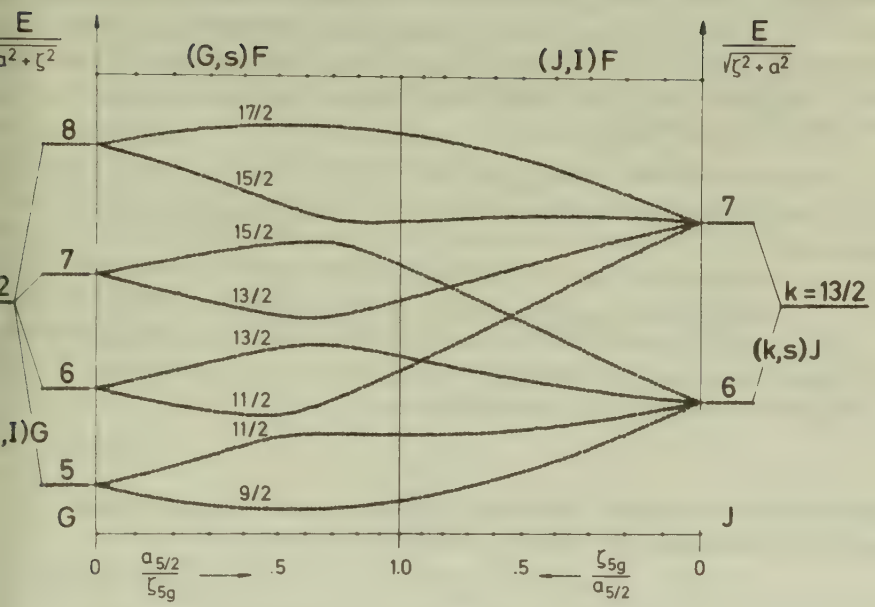
B : $|\hat{J}_2\ I\ F\rangle = |\hat{6}\ \ 3/2\ F\rangle$ $\qquad \zeta := \zeta_{5g}$



Figur 4a: Die Energielage E der F-Terme des Feinstruktur-Termes $^2D_{5/2}$ 5g [3/2] in intermediärer Kopplung. Links ist $\frac{E/a_j}{\sqrt{1+\gamma^2}}$ gegen γ, rechts $\frac{E/\zeta_{5g}}{\sqrt{1+1/\gamma^2}}$ gegen $1/\gamma$ aufgetragen, wobei $\gamma = \frac{a_o}{\zeta_o}\,\frac{\zeta_{5g}}{a_j} = \zeta/a_j$ gilt, da $a_o = \zeta_o$ gewählt wurde. Das Diagramm stellt die Paaraufspaltung im Übergang von der IG-Kopplung (linke Seite) zur IJ-Kopplung (rechte Seite) dar (vgl. dazu Fig. 3)



Figur 4b: Die Energielage E der F-Terme des Feinstruktur-Termes $^2D_{5/2}$ 5g [5/2] in intermediärer Kopplung (vgl. die Legende zu Figur 4)



Figur 4c: Die Energielage E der F-Terme des Feinstruktur-Termes $^2D_{5/2}$ 5g [13/2] in intermediärer Kopplung (vergl. die Legende zu Figur 4).

Einfluß der Nichtdiagonalglieder der Matrix W_{St} zurückführen. Denn da nach Abschnitt 3.11 das gewählte Schema nur unter der Voraussetzung $H_{FS} >> H_{sl} >> H_{mg}$ eine gute Näherung ist, muß bei $H_{mg} \geq H_{sl}$ oder gar $H_{mg} > H_{sl}$ die magnetische Dipolwechselwirkung das Ausgangssystem immer stärker stören, so daß auch in unserer Näherung J^2 nicht mehr Eigendarstellung zum Störoperator H_{mg} und damit auch nicht zu H_{St} ist. Wir sagen, die Quantenzahl J wird unscharf. Deshalb kennzeichnen wir im Zwischenkopplungsgebiet die F-Zustände durch geänderte Quantenzahlen der nun gültigen "wahren" Eigenfunktionen:

$$|\alpha\hat{J}\ I\ F\ M\rangle = |(j_d l_g)\ k\ s,\ \hat{J}\ I\ F\ M\rangle .$$

Diese "intermediären" Zustände sind aus den ursprünglichen aufzu bauen:

$$\begin{aligned} |\alpha\hat{J}_1 I\ F\rangle &= c_1\ |\alpha J_1\ I\ F\rangle + c_2\ |\alpha J_2\ I\ F\rangle \\ |\alpha\hat{J}_2 I\ F\rangle &= c_1'\ |\alpha J_1\ I\ F\rangle + c_2'\ |\alpha J_2\ I\ F\rangle \end{aligned} \qquad (3.1/26)$$

Für die "Mischungskoeffizienten" c ist dabei wegen der Orthogonalität der Eigenfunktionen zu fordern:

$$c'_1 = c_2 \qquad c_2' = -c_1 \qquad (3.1/27)$$

Als weitere Bedingung, die die c erfüllen müssen, ergibt sich aus der Normierung der Eigenfunktionen:

$$c_1^2 + c_2^2 \equiv c_1'^2 + c_2'^2 = 1 \qquad (3.1/28)$$

Wir können somit unitäre Transformationsmatrizen T_{lm} angeben, mit denen die intermediären Zustände durch Eigenfunktionen des IJ-Schemas auszudrücken sind:

$$|\hat{J}_1\ I\ F\rangle = \sum_{1}^{2}{}_m\ T_{1m} |\ J_m\ I\ F\rangle, \quad l = 1,2 \qquad (3.1/29)$$

Die Berechnung (und Prüfung) der T_{lm} erfolgte über die Beziehung:

$$\begin{aligned} \hat{W}_{lm} \cdot \delta_{lm} &= \sum_{1,k} T_{li}^{-1} \cdot W_{ik} \cdot T_{km} \quad (T^{-1} = T^{\dagger}) \\ &= \sum_{1,k} T_{il} \cdot W_{ik} \cdot T_{km} \ , \end{aligned} \qquad (3.1/30)$$

wobei $W_{ik} = W_{St}$, und die Diagonalglieder von $\hat{W}$ die Termenergie der F-Niveaus sind.

Die Transformationsmatrizen T_{lm} sind in Tabelle 8 und Tabelle 9 zusammengestellt. Wir werden auf sie im nächsten Abschnitt zurückgreifen.

Bei den länglichen Rechnungen besteht die Gefahr, daß sich Rechenfehler in die Gleichungen für die Energie E_F einschleichen. Wir sind deshalb daran interessiert, die Ergebnisse zu überprüfen. Das ist leicht möglich, da sich für $a_j = 0$ die (einfach zu verifizierende) Energielage der J-Terme, für $\zeta_{5g} = 0$ aber die Energielage der G-Terme ergeben muß. Letztere ist im IG-Schema leicht zu berechnen und kann somit zum Vergleich herangezogen werden. Die G-Termabstände müssen dabei die Landè-Intervallregel erfüllen. Eine weitere Möglichkeit der Probe ist dadurch gegeben, daß die Wechselwirkungen den Schwerpunkt des k-Termes nicht ändern dürfen, was für $a_j = \zeta_{5g}$ mit Hilfe der statistischen Gewichte der F-Terme ohne Aufwand zu kontrollieren ist.

Tabelle 8

Transformationsmatrix der Hyperfeinstrukturterme F zum $3d^9\ ^2D_{5/2}5g\ [3/2]_{2,1}$-Niveau

	A	B
a	$\sqrt{\frac{1}{2} + X}$	$-\sqrt{\frac{1}{2} - X}$
b	$\sqrt{\frac{1}{2} - X}$	$\sqrt{\frac{1}{2} + X}$

A : $|\hat{J}_1 I F\rangle = |\hat{2}\ 3/2\ F\rangle$ a : $|J_1\ I\ F\rangle = |2\ 3/2\ F\rangle$

B : $|\hat{J}_2 I F\rangle = |\hat{1}\ 3/2\ F\rangle$ b : $|J_2\ I\ F\rangle = |1\ 3/2\ F\rangle$

Für X setze man bei

F = 1/2: $$X = \frac{a_{5/2} + 16\zeta_{5g}}{8 \cdot (a_{5/2}^2 + 2\,a_{5/2}\zeta_{5g} + 16\zeta_{5g}^2)^{1/2}}$$

F = 3/2: $$X = \frac{a_{5/2} + 4\zeta_{5g}}{4 \cdot (a_{5/2}^2 + 2\,a_{5/2}\zeta_{5g} + 4\zeta_{5g}^2)^{1/2}}$$

F = 5/2: $$X = \frac{9a_{5/2} + 16\zeta_{5g}}{8 \cdot (9a_{5/2}^2 + 18a_{5/2}\zeta_{5g} + 16\zeta_{5g}^2)^{1/2}}$$

F = 7/2: $X = \frac{1}{2}$ (b = B = 0)

Tabelle 9

Transformationsmatrix der Hyperfeinstrukturterme F zum

$3d^9\ ^2D_{5/2}\ 5g[5/2]_{3,2}$-Niveau

	A	B
a	$\sqrt{\frac{1}{2} + Y}$	$-\sqrt{\frac{1}{2} - Y}$
b	$\sqrt{\frac{1}{2} - Y}$	$\sqrt{\frac{1}{2} + Y}$

A : $|\hat{J}_1\ I\ F\rangle = |\hat{3}\ \ 3/2\ \ F\rangle$ a : $|J_1\ I\ F\rangle = |3\ \ 3/2\ \ F\rangle$

B : $|\hat{J}_2\ I\ F\rangle = |\hat{2}\ \ 3/2\ \ F\rangle$ b : $|J_2\ I\ F\rangle = |2\ \ 3/2\ \ F\rangle$

Für Y ist zu setzen bei

F = 1/2: $Y = \frac{1}{2}$ (a = A = 0)

F = 3/2: $Y = \frac{3}{8}\ \frac{a_{5/2} + 16\zeta_{5g}}{(a_{5/2}^2 + 18a_{5/2}\zeta_{5g} + 144\ \zeta_{5g}^2)^{1/2}}$

F = 5/2: $Y = \frac{1}{6}\ \frac{7a_{5/2} + 72\zeta_{5g}}{(9a_{5/2}^2 + 112a_{5/2}\zeta_{5g} + 576\ \zeta_{5g}^2)^{1/2}}$

F = 7/2: $Y = \frac{1}{8}\ \frac{7a_{5/2} + 48\zeta_{5g}}{(4a_{5/2}^2 + 42a_{5/2}\zeta_{5g} + 144\ \zeta_{5g}^2)^{1/2}}$

F = 9/2: $Y = \frac{1}{2}$ (b = B = 0)

3.2 Relative Übergangswahrscheinlichkeiten von Hyperfeinstruktur-Multipletts

Die Termabstände der F-Niveaus, auf deren Bestimmung es uns ankommt, müssen in der optischen Interferenzspektroskopie aus der Aufspaltung einer Spektrallinie gewonnen werden, die als elektrische Dipolstrahlung emittiert wird. Für die Auswertung der beobachteten Interferenzstrukturen wird somit die Kenntnis der relativen Übergangswahrscheinlichkeiten der HFS-Komponenten entscheidend.

Die Übergangswahrscheinlichkeit - oder wie man abkürzend sagt - die Linienstärke S hängt vom elektrischen Dipolmoment ab, das mit dem Übergang eines Elektrons von einem Energieterm j zu einem anderen j' verbunden ist. Wir definieren deshalb die Linienstärke S nach Condon-Shortley [CS 35] §7[4]

$$S(\alpha j,\alpha' j') = \sum_{mm'} |\langle \alpha jm|\vec{P}|\alpha' j'm'\rangle|^2 = \sum_{mm'q} |\langle \alpha jm|P_q^{(1)}|\alpha' j'm'\rangle|^2, \qquad (3.2/1)$$

wo $\vec{P}$ der Operator des elektrischen Dipolmoments der Elektronen des Atoms ist:

$$\vec{P} = -e \sum_i \vec{r}_i \qquad (3.2/2)$$

Diesen Vektoroperator haben wir wieder in einen Tensoroperator $P_q^{(1)}$ umgeschrieben. Da im Prozeß eines Strahlungsübergangs keine Raumrichtung ausgezeichnet ist und deshalb alle Orientierungen m' des Endzustandes gleichberechtigt sind, ist über das Wigner-Eckart-Theorem die Abhängigkeit der Matrixelemente von den magnetischen Quantenzahlen zu eliminieren. Die Matrix spaltet auf in eine Summe über Quadrate von Clebsch-Gordan-Koeffizienten, die nur noch geometrische Information über das System enthalten, mal der reduzierten Matrix, die von der physikalischen Struktur des Systems abhängt. Da die Clebsch-Gordan-Koeffizienten normiert sind, ergibt sich

$$S(\alpha j,\alpha' j') = |\langle \alpha j \|P^{(1)}\|\alpha' j'\rangle|^2 \qquad (3.2/3)$$

$S(\alpha j,\alpha' j')$ ist nur dann verschieden von Null, wenn die Dreiecksbedingung $\Delta(jj'1)$ erfüllt ist, worin man sofort die bekannte Auswahlregel für elektrische Dipolübergänge erkennt.

Aus Gleichung (3.2/3) bestimmt man mit analogen Entwicklungen zu (3.1/22) die Linienstärke für jeden beliebigen HFS-Übergang eines beliebigen Systems, falls für dieses ein wohl definiertes Kopplungsschema anzugeben ist. Daher sind im allgemeinen die relativen Intensitäten bekannten Tabellen zu entnehmen, z. B. in [Ko 56] S. 427. Wie aber die Ausführungen in den vorangegangenen Abschnitten zeigen, ist hier ein Rückgriff auf diese Tabellenwerte nicht möglich, denn die Linienstärken hängen direkt vom Grad der Paarverkopplung der beiden J-Terme eines FS-Niveaus ab, der erst aus dem Experiment ermittelt werden muß.

Für die Bestimmung der Paaraufspaltung der $3d^9 5g$-Konfiguration kommen die Übergänge zu Termen der $3d^9 4f$-Konfiguration in Frage. Wir sind also gezwungen, die Matrixelemente für Übergänge zwischen den HFS-Multipletts beider Konfigurationen genauer zu untersuchen.

Die Eigenfunktionen der $3d^9 5g$ HFS-Multipletts sind als Lösungen des Hauptachsenproblems aus Abschnitt 3.1 bekannt. Schwierig ist es, entsprechende Eigenfunktionen für die 4f-Konfiguration anzuschreiben. Die Konfiguration - ebenfalls von Shenstone [Sh 35] aufgefunden und analysiert - zeichnet sich durch Interkonfigurationsmischungen mit Termen der $3d^8 4s4p$-Konfiguration aus. Erhärtet wird diese Tatsache durch das Auftreten "verbotener" Übergänge $d^8s^2 - d^9f$, $d^8sp - d^9g$, an denen zwei Elektronen beteiligt sind mit $\Delta l_1 = 2$ und $\Delta l_2 = 3$! Demnach befinden sich in den Eigenfunktionen der Terme, die der $3d^9 4f$-Konfiguration zugeschrieben werden, Anteile der $3d^8 3s4p$-Eigenfunktionen. Wegen der großen Zahl der möglichen Störpartner, die dazu noch nicht einmal alle aufgefunden sind, ist vorerst eine hinreichend genaue Berechnung der FS-Termlage unmöglich und damit ist gleichzeitig der Weg zur Gewinnung guter Eigenfunktionen versperrt.

Die Rechnungen von Shortley und Fried [SF 38 II] verdeutlichen diese Situation. Die Autoren haben die Energiematrizen für die elektrostatischen und Spin-Bahn-Wechselwirkungen in jj-Kopplung für die 4f-Konfiguration (ohne Einschluß der $3d^8 4s4p$-Konfiguration) aufgestellt und nach Lösung der Säkulargleichungen die Energieparameter der (gestörten) experimentellen Termlage durch Ausgleichsrechnung angepaßt. Die Berechnung der Energielage mit diesen Parametern ergibt Abweichungen von der aufgefundenen Lage bis zu 100 cm^{-1} bei einer nur ca. viermal größeren Gesamtaufspaltung einer $d^9\ ^2D$-Parentgruppe. Die Störung ist demnach so stark, daß sich aus der Termlage keinerlei Anhaltspunkte für die Art der Kopplung ergeben.

Um unter diesen Umständen überhaupt zu Aussagen zu kommen, vereinfachen wir das Problem drastisch, indem wir zunächst die Konfigurationsmischungen völlig außer acht lassen. Eine Vorstellung vom Charakter der 4f-Konfiguration liefert dann die weitgehend ungestörte 5f-Konfiguration, die nur ca. 10^4 cm^{-1} ≙ 1,2 eV energetisch höher liegt. Deren FS läßt sich nun aber noch gut durch ähnliche Kopplungen interpretieren, wie wir sie für die 5g-Konfiguration annehmen *). Wir übertragen diese Verhältnisse auf die 4f-Konfiguration und beschreiben die Wechselwirkungen der 3d- und 4f-Elektronen untereinander ebenfalls im $(j_d l_f)k$-Kopplungsschema. Dieser Schritt ist durchaus kühn und problematisch. Denn im Grunde kann nur die notwendige Bedingung für dieses Vorgehen als noch ausreichend erfüllt betrachtet werden, daß nämlich das 4f-Elektron auch im Vergleich zum 5f- und 5g-Elektron immer noch wesentlich schwächer an das Atom gebunden ist als das d-Lochelektron. Diesem Bild entspricht auch tatsächlich die "Grobstruktur" der 4f-Konfiguration insofern, als zwei Termgruppen auftreten mit einem Abstand ihrer Schwerpunkte (= Lage der $d^9\ ^2D_{3/2,\ 5/2}$Parent-

*) Zu diesem Schluß kommen wir auch hier wieder durch die Rechnungen von Shortley und Fried [SF 38 II] (vgl. Abschnitt 2.1). Danach ist der elektrostatische Wechselwirkungsparameter F_2 = 3,81 cm^{-1} noch 2,5 mal größer als der Spin-Bahn-Kopplungsparameter ζ_{5f} = 1,5 cm^{-1} des äußeren Elektrons, während (bis auf G_1) die Werte für F_4, G_3, G_5 kleiner als 1/18 F_2 sind.

terme) von $\Delta\nu \cong 2093\ cm^{-1}$, der noch groß ist gegenüber der Aufspaltung $\Delta\nu_p$ einer Parentgruppe von $\Delta\nu_p \cong 320$ (bzw. 400) cm^{-1}. Aber es kann nicht ausgeschlossen werden, daß die Stärke der Spin-Bahn-Kopplung des 4f-Elektrons vergleichbar dem elektrostatischen Parameter F_2 wird. Dadurch wird die Güte der Quantenzahl k auch ohne Störungen durch Terme anderer Konfigurationen eingeschränkt. Die gleiche Wirkung können die elektrostatischen Austauschwechselwirkungen hervorrufen. Sie sind zu berücksichtigen, da die Überlappung vom d- und f-Elektron sicher nicht mehr vernachlässigbar klein sind. Hingegen ist nun der Gesamtdrehimpuls J scharf, d. h. die FS-Zustände sind so weit separiert, daß F-F-Störungen der Art, wie wir sie bei den 5g HFS-Multipletts in Abschnitt 3.13 behandelt haben, hier nicht vorkommen.

Wir führen folgende Gesichtspunkte an, warum wir trotz der aufgezeigten Mängel an den $|(j_d l_f)\ k\ s\ J\ I\ F\rangle$ Eigenfunktionen festhalten. Einmal können z. Zt. keine besseren Funktionen beschafft werden. Andererseits verweisen wir darauf, daß zumindest die experimentelle HFS des $4f\ ^3P_1$-Termes, der zur Strukturanalyse der 5g-Terme herangezogen wird, durch Rechnungen in diesem Schema recht gut wiedergegeben wird. Für den A-Faktor erhalten wir $A(4f\ ^3P_1)_{jl} = -5/6 \cdot a_{5/2}(3d) = -21$ mK. (In dieser Rechnung ist $a(4f) = 0$ gesetzt!) Gemessen haben wir $A_{exp} = -17{,}2$ mK. Mit reinen jj-Funktionen ergibt sich dagegen $A(4f\ ^3P_1)_{jj} = +1/2 \cdot a_{5/2}(3d) = +12{,}5$ mK.

Dennoch müssen letztlich vor allem pragmatische Gründe für die Einführung dieser Eigenfunktionen geltend gemacht werden, da sie sich als äußerst praktikabel zur Berechnung der Linienstärken S erweisen.

Transformiert man nämlich die Zustände $|\alpha\hat{J}\ I\ F\rangle$ eines 5g HFS-Multipletts nach Gleichung (3.1/29) in das Ausgangsbasissystem $|\alpha J\ I\ F\rangle$ zurück, so kann die Matrix zu $P^{(1)}$ leicht so weit ausreduziert werden, bis a l l e Übergangswahrscheinlichkeiten proportional zur Matrix $|\langle k||P^{(1)}||k'\rangle|^2$ sind; deren absoluter Wert ist hier uninteressant, da ja nur nach den relativen Übergangswahrscheinlichkeiten gefragt wird.

$$S(\alpha F,\alpha' F') = S(\alpha_g \hat{J}_1 I F,\ \alpha_f\ J'\ I\ F')$$

$$= \left|\sum_{1}^{2}{}_m\ T_{1m} \langle \alpha_g\ J_m\ I\ F \| P^{(1)} \| \alpha_f\ J'\ I\ F' \rangle\right|^2$$

$$= \left|\sum_{1}^{2}{}_m\ T_{1m}\ (-1)^{J_m+I+F'+1} \sqrt{(2F+1)(2F'+1)} \begin{Bmatrix} J_m & F & I \\ F' & J' & 1 \end{Bmatrix}\right.$$

$$\left. \times \langle \alpha_g\ J_m \| P^{(-1)} \| \alpha_f\ J' \rangle\right|^2$$

Die Reduktion der Matrix

$$\langle \alpha_g\ J_m \| P^{(1)} \| \alpha_f\ J' \rangle = \langle \beta k\ s\ J_m \| P^{(1)} \| \beta'\ k'\ s\ J' \rangle \quad (3.2/4)$$

führt auf

$$S(\alpha F,\alpha' F') = \left|\sum_{1}^{2}{}_m\ T_{1m}\ (-1)^{k+J_m+J'+F'} \sqrt{(2J_m+1)(2J'+1)(2F+1)(2F'+1)}\right.$$

$$\left. \times \begin{Bmatrix} J_m & F & I \\ F' & J' & 1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} k & J_m & s \\ J' & k' & 1 \end{Bmatrix}\right|^2 \times \left|\langle \beta\ k \| P^{(1)} \| \beta'\ k' \rangle\right|^2 \quad (3.2/5)$$

Nach dieser Gleichung haben wir die Linienstärken der HFS-Komponenten berechnet. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 10, 11, 12 zusammengefaßt.

Nebenbei sei darauf hingewiesen, daß die Linienstärke ebenso wie die Energie der F-Terme eines 5g-HFS-Multipletts eine Funktion einzig der Parameter a_j und ζ_{5g} ist.

$$S(\alpha F,\ \alpha'\ F') = \text{const.}\ \ f(a_j,\ \zeta_{5g}) \quad (3.2/6)$$

Diese Verknüpfung zwischen I n t e n s i t ä t der HFS-Komponente und der L a g e der HFS-Komponente über die interessierenden Kopplungsparameter wird von Bedeutung für die spätere Auswertung in Abschnitt 5.2 sein.

Es steht noch aus, den direkten Einfluß der vernachlässigten Konfigurationsmischung auf die oben berechneten Linienstärken abzuschätzen. Anstelle der gewählten Eigenfunktionen $|\alpha_f\ J'\rangle$ für einen $3d^9 4f$-Energieterm J' ist wegen dessen Überlagerung

durch Terme der $3d^8 4s4p$-Konfiguration eine gestörte 4f-Eigenfunktion anzusetzen.

$$|\alpha_f\, J'\rangle_{St} = c_o|\alpha_f\, J'\rangle + \sum_1^N c_i|\alpha_i\, J'\rangle \qquad (3.2/7)$$

In α_i sind die Quantenzahlen zusammengefaßt, die zur Kennzeichnung eines Störtermes mit dem Gesamtdrehimpuls J' der $3d^8 4s4p$-Konfiguration benötigt werden. Die c_i geben an, wie stark die Eigenfunktion dieses Termes der 4f-Funktion beigemischt ist. Summiert wird über alle N möglichen Störterme i. Durch diesen Ansatz treten in Gleichung (3.2/4) zusätzliche Matrixelemente der Art

$$\langle\alpha_g\, J||P^{(1)}||\alpha_i\, J'\rangle \equiv 0 \qquad (3.2/8)$$

auf. Sie sind sämtlich identisch Null, da der Operator $P^{(1)}$ keine Zustände verbindet, die sich in mehr als einem Satz von Quantenzahlen n l j unterscheiden (sh. dazu: [CS 35] § 19 und besonders § 66, wo die Struktur dieses Operators allgemein untersucht wird.). Somit bewirkt diese spezielle Konfigurationsmischung hier nur eine Verminderung unbekannter Größe der Gesamtübergangswahrscheinlichkeit, da a l l e HFS-Übergänge mit dem gleichen Faktor $c_o^2 \leq 1$ multipliziert werden.

Dieses Ergebnis hat folgende Konsequenz: Die berechneten Linienstärken für die HFS-Komponenten zum $4f\ ^3P_o$-Term, dessen Eigenfunktion bei f e h l e n d e r Konfigurationswechselwirkung unabhängig von den herrschenden Kopplungsverhältnissen zu wählen ist, bleiben auch bei Berücksichtigung dieser Störung exakt gültig. Gleiches gilt für den $4f\ ^3H_6$-Term.

Nach diesen Untersuchungen können wir nun noch sofort Linienstärken für die HFS-Multipletts der Übergänge $3d^9 4f$-$3d^9 4d$ angeben, die wir zur Bestimmung der HFS-Aufspaltung der 4f-Terme ebenfalls benötigen. Die Unsicherheit über die Kopplungsverhältnisse der 4f-Niveaus bleibt hier völlig ohne Bedeutung für die relativen Übergangswahrscheinlichkeiten der HFS-Komponenten, da die beteiligten Terme scharfen Gesamtdrehimpuls J besitzen und für die HFS F-Niveaus eines Termes die Landè-Intervallregel als erfüllt angenommen werden darf. Dann gilt:

$$S(\alpha_f\, J\ I\ F, \alpha_d\, J'\ I\ F') = (2F+1)(2F'+1)\left|\begin{Bmatrix} J & F & I \\ F' & J' & 1 \end{Bmatrix}\right|^2 \times \left|\langle\alpha_f\, J||P^{(1)}||\alpha_d\, J'\rangle\right|^2 \qquad (3.2/9)$$

Tabelle 10

Linienstärken S ($\hat{J}_1$ I F , J' I F') der HFS-Komponenten des Überganges $3d^9\,{}^2D_{5/2}\;5g\;[3/2]_{2,1} - 3d^9 4f\;{}^3P_o{}^o$

λ = 9850 Å

$$\frac{S(A\,\frac{1}{2},\ C\,\frac{3}{2})}{S(B\,\frac{3}{2},\ C\,\frac{3}{2})} = \frac{3}{4}\left(\frac{1}{2} \mp \frac{a + 16\zeta}{8(a^2 + 2a\zeta + 16\zeta^2)^{1/2}}\right) \times |M|^2$$

$$\frac{S(A\,\frac{3}{2},\ C\,\frac{3}{2})}{S(B\,\frac{3}{2},\ C\,\frac{3}{2})} = \frac{2}{3}\left(\frac{1}{2} \mp \frac{a + 4\zeta}{4(a^2 + 2a\zeta + 4\zeta^2)^{1/2}}\right) \times |M|^2$$

$$\frac{S(A\,\frac{5}{2},\ C\,\frac{3}{2})}{S(B\,\frac{5}{2},\ C\,\frac{3}{2})} = 1\left(\frac{1}{2} \mp \frac{9a + 16\zeta}{8(9a^2 + 18a\zeta + 16\zeta^2)^{1/2}}\right) \times |M|^2$$

Es bedeuten:

$$A : \hat{2}\,\tfrac{3}{2}\,F, \quad B : \hat{1}\,\tfrac{3}{2}\,F, \quad C : O\,\tfrac{3}{2}\,F',$$

$$|M|^2 = |\langle k = \tfrac{3}{2}||P^{(1)}||k' = \tfrac{1}{2}\rangle|^2$$

$$a := a_{5/2}(3d) \qquad \zeta := \zeta_{5g}$$

Tabelle 11

Linienstärken $S(\hat{J}_1\ I\ F, J'\ I\ F')$ der HFS-Komponenten des Überganges $3d^9\ ^2D_{5/2}\ 5g\ [3/2]_{2,1} - 3d^9 4f\ ^3P_1{}^o$ $\lambda = 9813$ Å

$$\left.\begin{matrix} S(A\ \frac{1}{2},\ C\ \frac{1}{2}) \\ S(B\ \frac{1}{2},\ C\ \frac{1}{2}) \end{matrix}\right\} = \frac{1}{18}\ \left(4 \mp \frac{a - 14\zeta}{(a^2 + 2a\zeta + 16\zeta^2)^{1/2}}\right) \times |M|^2$$

$$\left.\begin{matrix} S(A\ \frac{1}{2},\ C\ \frac{3}{2}) \\ S(B\ \frac{1}{2},\ C\ \frac{3}{2}) \end{matrix}\right\} = \frac{1}{72}\ \left(8 \pm \frac{7a - 8\zeta}{(a^2 + 2a\zeta + 16\zeta^2)^{1/2}}\right) \times |M|^2$$

$$\left.\begin{matrix} S(A\ \frac{3}{2},\ C\ \frac{1}{2}) \\ S(B\ \frac{3}{2},\ C\ \frac{1}{2}) \end{matrix}\right\} = \frac{5}{36}\ \left(2 \mp \frac{a - 2\zeta}{(a^2 + 2a\zeta + 4\zeta^2)^{1/2}}\right) \times |M|^2$$

$$\left.\begin{matrix} S(A\ \frac{3}{2},\ C\ \frac{3}{2}) \\ S(B\ \frac{3}{2},\ C\ \frac{3}{2}) \end{matrix}\right\} = \frac{1}{90}\ \left(26 \pm \frac{23a + 44\zeta}{(a^2 + 2a\zeta + 4\zeta^2)^{1/2}}\right) \times |M|^2$$

$$\left.\begin{matrix} S(A\ \frac{3}{2},\ C\ \frac{5}{2}) \\ S(B\ \frac{3}{2},\ C\ \frac{5}{2}) \end{matrix}\right\} = \frac{1}{20}\ \left(2 \pm \frac{a - 2\zeta}{(a^2 + 2a\zeta + 4\zeta^2)^{1/2}}\right) \times |M|^2$$

$$\left.\begin{matrix} S(A\ \frac{5}{2},\ C\ \frac{3}{2}) \\ S(B\ \frac{5}{2},\ C\ \frac{3}{2}) \end{matrix}\right\} = \frac{3}{40}\ \left(8 \pm \frac{3a + 24\zeta}{(9a^2 + 18a\zeta + 16\zeta^2)^{1/2}}\right) \times |M|^2$$

$$\left.\begin{matrix} S(A\ \frac{5}{2},\ C\ \frac{5}{2}) \\ S(B\ \frac{5}{2},\ C\ \frac{5}{2}) \end{matrix}\right\} = \frac{1}{10}\ \left(4 \pm \frac{9a + 2\zeta}{(9a^2 + 18a\zeta + 16\zeta^2)^{1/2}}\right) \times |M|^2$$

$$S(A\ \tfrac{7}{2},\ C\ \tfrac{5}{2}) = 2 \times |M|^2$$

$A : \hat{2}\ \frac{3}{2}\ F,\ B : \hat{1}\ \frac{3}{2}\ F,\quad C : 1\ \frac{3}{2}\ F',$

$|M|^2 = |\langle k = \frac{3}{2}||P^{(1)}||k' = \frac{1}{2}\rangle|^2$

$a := a_{5/2}(3d),\qquad \zeta := \zeta_{5g}$

Tabelle 12

Linienstärken $S(\hat{J}_1\ I\ F, J'\ I\ F')$ der HFS-Komponenten des Überganges $3d^9\ ^2D_{5/2}\ 5g\ [5/2]_{3,2} - 3d^9 4f\ ^3P_2{}^o$ $\lambda = 9837$ Å

$$S(B\ \tfrac{1}{2},\ C\ \tfrac{1}{2}) = \frac{1}{60} \times |M|^2$$

$$S(B\ \tfrac{1}{2},\ C\ \tfrac{3}{2}) = \frac{1}{60} \times |M|^2$$

$$\left.\begin{matrix} S(A\ \frac{3}{2},\ C\ \frac{1}{2}) \\ S(B\ \frac{3}{2},\ C\ \frac{1}{2}) \end{matrix}\right\} = \frac{1}{480}\left(116 \pm \frac{53\,a + 1296\zeta}{(a^2 + 18a\zeta + 144\zeta^2)^{1/2}}\right) \times |M|^2$$

$$\left.\begin{matrix} S(A\ \frac{3}{2},\ C\ \frac{3}{2}) \\ S(B\ \frac{3}{2},\ C\ \frac{3}{2}) \end{matrix}\right\} = \frac{8}{75}\left(1 \pm \frac{a + 9\zeta}{(a^2 + 18a\zeta + 144\zeta^2)^{1/2}}\right) \times |M|^2$$

$$\left.\begin{matrix} S(A\ \frac{3}{2},\ C\ \frac{5}{2}) \\ S(B\ \frac{3}{2},\ C\ \frac{5}{2}) \end{matrix}\right\} = \frac{1}{2400}\left(44 \pm \frac{19\,a - 144\zeta}{(a^2 + 18a\zeta + 144\zeta^2)^{1/2}}\right) \times |M|^2$$

$$\left.\begin{matrix} S(A\ \frac{5}{2},\ C\ \frac{3}{2}) \\ S(B\ \frac{5}{2},\ C\ \frac{3}{2}) \end{matrix}\right\} = \frac{7}{200}\left(11 \pm \frac{17\,a + 248\zeta}{(9a^2 + 112a\zeta + 576\zeta^2)^{1/2}}\right) \times |M|^2$$

$$\left.\begin{matrix} S(A\ \frac{5}{2},\ C\ \frac{5}{2}) \\ S(B\ \frac{5}{2},\ C\ \frac{5}{2}) \end{matrix}\right\} = \frac{1}{1400}\left(211 \pm \frac{617\,a + 3128\zeta}{(9a^2 + 112a\zeta + 576\zeta^2)^{1/2}}\right) \times |M|^2$$

$$\left.\begin{matrix} S(A\ \frac{5}{2},\ C\ \frac{7}{2}) \\ S(B\ \frac{5}{2},\ C\ \frac{7}{2}) \end{matrix}\right\} = \frac{1}{70}\left(1 \pm \frac{a - 8\zeta}{(9a^2 + 112a\zeta + 576\zeta^2)^{1/2}}\right) \times |M|^2$$

$$\left.\begin{matrix} S(A\ \frac{7}{2},\ C\ \frac{5}{2}) \\ S(B\ \frac{7}{2},\ C\ \frac{5}{2}) \end{matrix}\right\} = \frac{1}{420}\left(244 \pm \frac{353\,a + 2832\zeta}{(4a^2 + 42a\zeta + 144\zeta^2)^{1/2}}\right) \times |M|^2$$

$$\left.\begin{matrix} S(A\ \frac{7}{2},\ C\ \frac{7}{2}) \\ S(B\ \frac{7}{2},\ C\ \frac{7}{2}) \end{matrix}\right\} = \frac{2}{105}\left(8 \pm \frac{11\,a + 24\zeta}{(4a^2 + 42a\zeta + 144\zeta^2)^{1/2}}\right) \times |M|^2$$

$$S(A\ \tfrac{9}{2},\ C\ \tfrac{7}{2}) = \frac{5}{3} \times |M|^2$$

$A : \hat{3}\ \frac{3}{2}\ F, \quad B : \hat{2}\ \frac{3}{2}\ F, \quad C : 2\ \frac{3}{2}\ F'$

$|M|^2 = |\langle k = \frac{5}{2}||P^{(1)}||k' = \frac{3}{2}\rangle|^2$

$a := a_{5/2}(3d), \quad \zeta := \zeta_{5g}$

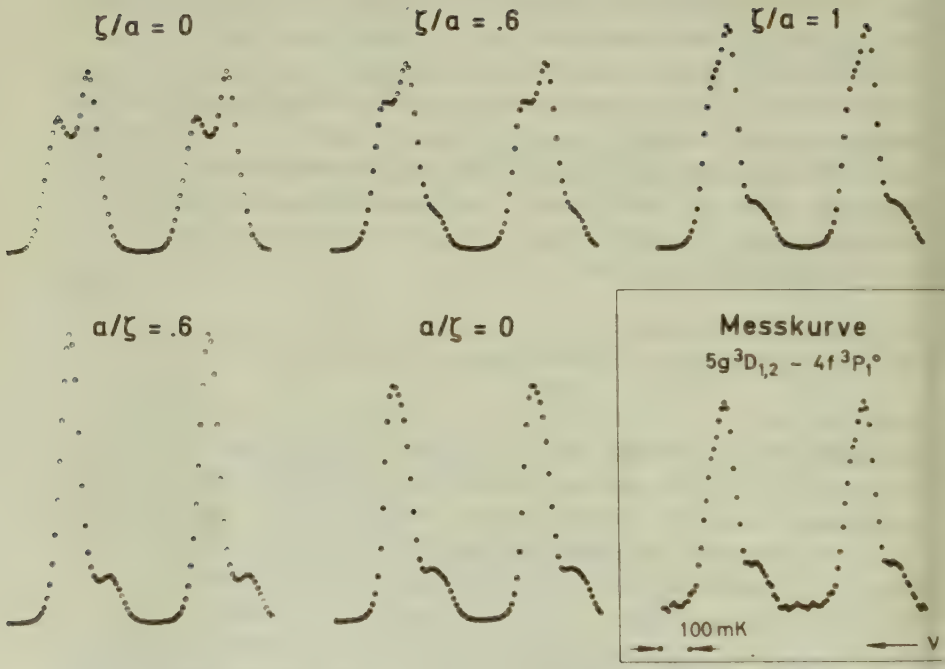
3.3 Theoretische Hyperfeinstrukturprofile für Übergänge zu Termen der $3d^9 5g$-Konfiguration

An dieser Stelle können wir nun die Theorie der Paaraufspaltung der $3d^9 5g$-Konfiguration, wie wir sie in den vorstehenden Abschnitten zur Beschreibung der HFS eines 5g-Termes entwickelt haben, einem ersten orientierenden Test unterziehen. Vor allem soll erreicht werden, die gewonnenen theoretischen Erkenntnisse über die Energielage der F-Terme eines 5g-Niveaus (Abschn. 3.1) mit denen über die Linienstärke (Abschn. 3.2) der HFS-Komponenten in einprägsamer Weise zu verknüpfen. Diese zusammenfassende Übersicht über den theoretischen Teil der Arbeit wird dann unmittelbar zu den Experimenten überleiten.

Als Demonstrationsbeispiel wählen wir den FS-Übergang
$3d^9\ {}^2D_{5/2}\ 5g[3/2]_{2,1} - 3d^9 4f\ {}^3P_1{}^o$, $\lambda = 9813$ Å.

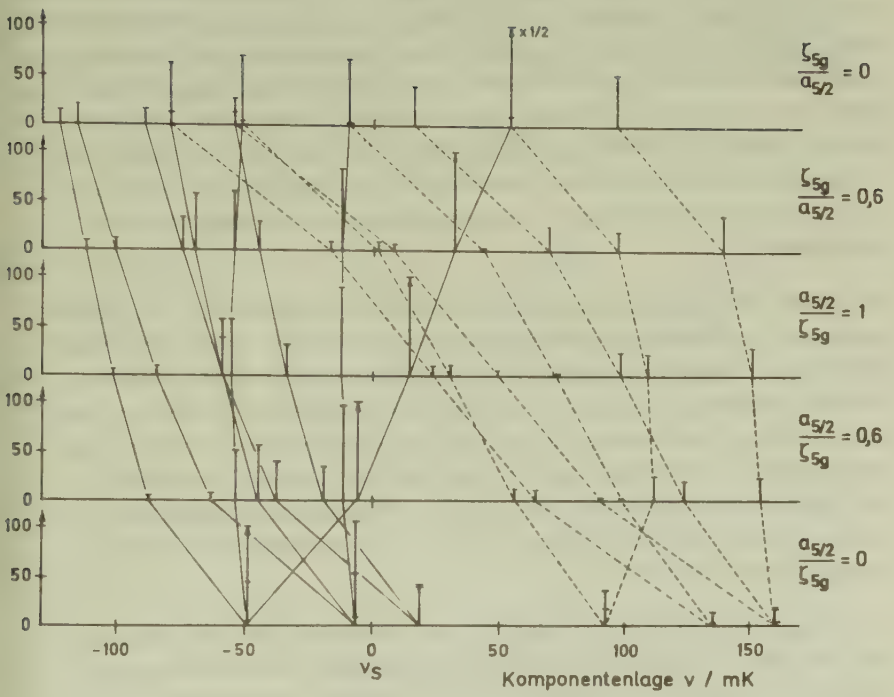
Ohne daß wir den Untersuchungen des Abschnittes irgendetwas vorwegnehmen müssen, können wir die HFS-Aufspaltung des $4f\ {}^3P$-Termes als bekannt ansehen, weil wir diese in gesonderten Experimenten unabhängig von allen anderen Größen ermittelt haben (vgl. Abschnitt 5.1). Die Energien der F-Niveaus des 5g[3/2]-Termes finden wir in Tabelle 2, Abschnitt 3.13. Unter Beachtung der Auswahlregel $\Delta F = 0, \pm 1$ sind dann leicht für verschiedene, angenommene Verhältnisse $a_{5/2}(3d)/\ \zeta_{5g}$ die HFS-Komponentenlage der Linie $\lambda = 9813$ Å zu berechnen. Die Linienstärken S dieser Komponenten errechnen sich für die gleichen Verhältnisse der Parameter nach den Gleichungen der Tabelle 11, Abschnitt 3.2. Über einen analytischen Ansatz für das Profil einer Einzelkomponente mit einer fest vorgegebenen Halbwertsbreite $\delta\nu$ ist die HFS der Linie aus den verschiedenen Komponenten zusammenzusetzen. Durch den Einsatz eines elektronischen Rechners bietet sich die Möglichkeit, diese Rechnungen ohne großen Zeitaufwand durchzuführen. In Figur 5 sind als Ergebnis dieser Berechnungen mögliche HFS-Profile des betrachteten FS-Überganges dargestellt.

Zuerst interessiert der Vergleich mit Figur 4a, Seite 31 , die die theoretische Energielage der F-Terme des k-Niveaus beim Übergang von der IG- zur IJ-Kopplung zeigt. Danach erscheint es zunächst



Figur 5: Berechnete HFS-Profile des Überganges $3d^9\,^2D_{5/2}\ 5g[3/2]_2$ – $3d^9 4f\,^3P_1$, λ = 9813 Å, für verschiedene vorgegebene Verhältnisse $\zeta_{5g}/a_{5/2}(3d)$ bzw. $a_{5/2}(3d)/\zeta_{5g}$.

In diesen theoretischen Strukturen kommt der Zusammenhang zwisch der E n e r g i e der F-Terme eines k-Niveaus und der L i n i e n s t ä r k e S der Einzelkomponenten beim Übergang von der IG zur IJ-Kopplung zum Ausdruck. Durch Vergleich mit der aufgeführten Meßkurve kann eindeutig von den möglichen Strukture auf die in der Natur verwirklichte geschlossen werden. Dieser Vergleich läßt ein Verhältnis der Wechselwirkungsparameter von $a_{5/2}(3d)/\zeta_{5g} \simeq 1$ als wahrscheinlich erscheinen.



Figur 6: Variation von Schwerpunktslage und relativer Intensität der HFS-Komponenten des Überganges λ = 9813 Å bei unterschiedlicher relativer Größe der Wechselwirkungsparameter $a_{5/2}(3d)$ und ζ_{5g}.

Die Striche verbinden gleiche HFS-Übergänge. Ausgezogene Striche heben Übergänge zu HFS F-Termen des 5g-Niveaus $\hat{J}$ = 2, unterbrochene jene zu $\hat{J}$ = 1 hervor.

unmöglich, diese Termlage in den Strukturen wiederzufinden, also aus der HFS der Linie jene Information zu gewinnen, auf die es uns alleine ankommt. Auf den ersten Blick lassen sich nämlich zwischen den wenig strukturierten, praktisch einkomponentigen HFS-Profilen der Figur 5 nur graduelle Unterschiede feststellen, die zu erkennen besonders im Bereich $0 \leq a_j/\zeta_{5g} \leq 1$ schwerfällt. Ganz allgemein können wir schon jetzt festhalten, daß es nicht möglich sein wird, unmittelbar von der HFS der Linie auf die HFS-Aufspaltung des k-Termes zu schließen. Neben der Tatsache, daß die HFS der Linie als Differenzeffekt der Aufspaltungen der beiden am Übergang beteiligten Terme zustande kommt, steht dem das Fehlen von konstanten Linienstärken der HFS-Komponenten entgegen.

Daß sich die Aufspaltung des k-Niveaus und besonders ihre Änderung bei Variation des Verhältnisses der beiden Parameter nicht deutlicher bemerkbar macht, hat nun aber nicht allein theoretische Ursachen, etwa gar eine vernachlässigbare Größe der Paaraufspaltung, sondern ist ganz entscheidend Ausdruck für ein experimentelles Problem, nämlich das der Größe der Linienbreite. In Figur 6 sind deshalb nochmals die Schwerpunktslagen der HFS-Komponenten und ihre Intensitäten, wie sie Figur 5 zugrunde liegen, herausgezeichnet.

An dieser Darstellung werden die auch absolut gesehen großen Abweichungen der einzelnen Aufspaltungsbilder bei verschiedener relativer Stärke der beiden Wechselwirkungen sichtbar.

Vergleichen wir jetzt die theoretisch möglichen Profile bzw. Aufspaltungsbilder in Figur 5 und 6 mit der experimentellen Kurve, so liefert die Theorie durchaus eine und nur eine Struktur, die dem Experiment entspricht, während die anderen Möglichkeiten davon mehr oder weniger signifikant abweichen. Schlüssig können wir angeben, daß sich die Experimente nicht durch eine Paaraufspaltung werden erklären lassen, die z. B. ausschließlich durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung des äußeren Elektrons bewirkt wird. Andererseits wird es nicht gelingen, durch Ausmessung aufgelöster

Komponenten oder Komponentengruppen zu einem Verständnis der HFS zu gelangen. Wir werden nur dadurch zu einer Deutung der gemessenen HFS gelangen, daß wir die Auswertung mit einem Rechenautomaten vornehmen, wobei die Rechnungen sich auf die entwickelte Theorie stützen müssen. Die Übereinstimmung von Experiment und Rechnung und die Diskussion des Ergebnisses für die Stärke der beteiligten Wechselwirkungen muß dann wechselseitig die Bestätigung der Theorie erbringen.

4. EXPERIMENTELLE EINZELHEITEN

4.0 Vorbemerkung

Wie mehrfach erläutert, muß die gewünschte Information über die Paaraufspaltung der 5g-Terme den Spektrallinien der Übergänge $3d^9 5g - 3d^9 4f$ entnommen werden, wenn die Methoden der optischen Interferenzspektroskopie Verwendung finden sollen. Diese Linien liegen sämtlich im Spektralbereich von λλ 9800 ... 10170 Å, also im nahen Infra-Rot (IR). Die Anregungsenergien der 5g-Niveaus betragen im Mittel 25,8 bzw. 26,1 eV für die beiden Parentgruppen, sind damit also deutlich höher als die Ionisierungsenergie des Heliums von 24,5 eV.

Diese Gegebenheiten führen in Verbindung mit den theoretischen Untersuchungen der vorangegangenen Abschnitte über die wahrscheinliche Struktur der Aufspaltungsbilder zu einigen Voraussetzungen für den Aufbau der Meßapparatur und die Durchführung der Experimente.

1. Es ist eine Lichtquelle zu erstellen, die eine ausreichende Anregung der betreffenden Spektrallinien über die Dauer von annähernd einer Stunde gewährleistet. Dabei ist darauf zu achten, daß die Linienbreite der HFS-Komponenten klein gehalten werden kann.
2. Die zu untersuchenden Linien müssen gut von anderen Linien des gleichen oder eines Fremdelementes separiert sein. (Gefahr der Verfälschung der Linienstärken!) Es ist zu prüfen, für welche Übergänge eine signifikante Paaraufspaltung zu erwarten ist.
3. Die HFS der beteiligten 4f-Terme muß aus Termübergängen zu einer dritten Konfiguration ohne übertrieben großen Aufwand mit einer Unsicherheit von maximal 2 % zu ermitteln sein.
4. Ein Nachweisverfahren für IR-Strahlung ist zu entwickeln.

In den nachstehenden Abschnitten werden diese Punkte eingehend diskutiert.

Es liegt in der Natur unserer Ausdrucksmöglichkeiten, die ver-

schiedenen, sich wechselseitig bedingenden und ausschließenden Gesichtspunkte eines physikalischen Experimentes nacheinander darlegen zu müssen. Dabei können zwangsläufig Sachverhalte getrennt werden, die notwendig in einer (mehrdimensionalen) Parameterdarstellung zu erläutern wären. Zum Beispiel ist die Diskussion der günstigsten Anregung der Spektrallinien ohne gleichzeitigen Hinweis auf das Nachweisgerät für die Strahlung in Strenge unzulässig, aber schwerlich zu umgehen, wenn die gegebenen Anregungsbedingungen die Freiheit in der Wahl der Nachweismethode stark einschränken.

Somit ist die getroffene Unterteilung und Reihenfolge der Versuchsbeschreibung weitgehend Geschmackssache.

4.1 Anregungsbedingungen

Alle bekannten Übergänge des CuII-Spektrums können nach Shenstone [Sh 35] in einer Hohlkathode (HK) mit Helium als Trägergas angeregt werden. Die uns interessierenden Spektrallinien allerdings sind nur bei besonderen Vorkehrungen der Beobachtung zugänglich.

Steigert man die Leistungsaufnahme durch die He-Entladung (bis zu 150 ... 200 Watt je nach Geometrie der HK) und verhindert, daß die in der HK erzeugte Wärme, wie sonst üblich, abgeführt wird, so schlägt bei Erreichen des Schmelzpunktes des Kupfers bei T_S = 1357 ^{o}K die Farbe der He-Entladung ziemlich plötzlich in ein brillantes Grün um. Gleichzeitig erscheinen neben zahlreichen Cu-Linien die gewünschten Übergänge, das He-Spektrum hingegen tritt zurück. Dabei ändern sich während der Aufheizperiode der HK die Entladungsverhältnisse: Die Stromstärke I_{HK} sinkt von I_{HK} = 400 ... 500 mA auf I_{HK} = 200 ... 350 mA, der Spannungsabfall U_{HK} zwischen Anode und Kathode steigt von U_{HK} = 180 ... 250 V auf U_{HK} = 400 ... 600 V. Bei Verminderung des anfänglich notwendigen He-Druckes von ca. 5 ... 8 Torr auf weniger als 1/10 Torr wird bei rund 1 Torr ein Intensitätsmaximum der Cu-Linien durchlaufen. Selbst die stärksten He-Linien fehlen dann fast völlig.

Versuche, unter gleichen Betriebsbedingungen eine Anregung mit Neon oder Argon als Trägergas zu erzielen, schlugen fehl. Helium-Argon Gemische bringen gegenüber einer reinen He-Entladung keinen sichtbaren Vorteil. Die Linien treten ebenfalls erst bei der Schmelztemperatur des Kupfers auf.

Obwohl eine systematische Untersuchung der überaus komplizierten Anregungsmechanismen und Entladungsverhältnisse in der HK unterblieben ist, können wir doch aufgrund der aufgezählten empirischen Tatsachen die Anregung der 5g-Terme zwanglos durch folgenden Zwei-Stufen-Prozeß deuten:

$$(1a)\quad Cu + E_{kin}(e) \rightarrow Cu^{*}, Cu^{m}$$

$$(1b)\quad Cu^{*} \rightarrow Cu^{m} + h\nu$$

$$(2)\quad Cu^{m} + He^{+} \rightarrow Cu^{+}(5g) + He$$

(Es bedeuten: *: = angeregt; m : = metastabil)

ınächst muß demnach durch inelastische Elektronenstöße für eine inreichende Dichte von Cu^m-Atomen in den beiden metastabilen $3d^9 4s^2\ m^2D_{5/2,3/2}$ -Niveaus gesorgt werden, die 1,4 bzw. 1,64 eV ɔer dem $3d^{10}4s\ ^2S_{1/2}$-Grundzustand des CuI-Spektrums iegen. In einem Stoß zweiter Art werden diese Cu^m-Atome durch e^+-Ionen in das 5g-Niveau des Cu^+-Ions angehoben, wobei das e^+-Ion seine gesamte Ionisierungsenergie von 24,5 eV abgibt.

er Anregungsprozeß wird in einer Anfangsphase durch große Heliumasdichte und hohe Stromstärke I_{HK} begünstigt. Beide Faktoren bestimmen durch Zerstäubung des HK-Materials durch He-Ionen sowie urch Verdampfung die Dichte freier Cu-Atome im Entladungsraum. st ein Kupferdampfdruck $p_S = 2 \cdot 10^{-4}$ ... 10^{-3} Torr erreicht, etzt die Linienemission ein. Einen bedeutenden Intensitätsgewinn rreicht man nach dieser "Einbrennphase", wenn man die Trägergasichte vermindert. Hierfür können wir nicht allein den erhöhten upferdampfdruck durch den Temperaturanstieg der HK, der mit der erabsetzung des Gasdruckes wegen der dann reduzierten Konvektion rzielt wird, verantwortlich machen: Selbst wenn wir durch eine leinere Stromstärke I_{HK} den Temperaturanstieg ausgleichen, werɛn die Übergänge um den Faktor 20 ... 30 stärker angeregt. Eine ögliche Erklärung sehen wir in dem Ansteigen der Zahl schneller lektronen ($E_{kin}(e) \gtrsim 10$ eV) in der Entladungszone, das nach Engel nd Steenbeck [ES 34] eine Folge sinkender Trägergasdichte ist. ie energiereichen Elektronen begünstigen den Anregungsprozeß urch die Bereitstellung einer vermehrten Anzahl von Atomen im etastabilen Zustand. Ferner haben frühere Untersuchungen([El 60], Ha 63])sichergestellt, daß die Anregung des CuII-Spektrums durch adungsaustauschstöße von Cu-Atomen mit He^+-Ionen zu deuten ist siehe Anregungsprozeß (2)), wobei die Anregungsfunktionen bei onstanter HK-Stromstärke nur wenig durch eine He-Druckvariation eeinflußt werden.

nsere Vorstellungen über den Anregungsmechanismus gründen sich ur auf qualitative Messungen, bei denen keine Anstrengungen nternommen wurden, die Wirkung der zahlreichen Entladungsparaeter - wie Gasdichte, Temperatur, Ionendichte etc. - weitgehend nabhängig voneinander quantitativ zu studieren. Gleichwohl ist

der gewonnene Überblick notwendig und wertvolle Hilfe, die für HFS-Untersuchungen günstigen Betriebsbedingungen zu finden und Hinweise für eine zweckmäßige Konstruktion der HK zu erhalten. Es kann nämlich nicht das Hauptaugenmerk auf eine möglichst intensive Anregung der Cu-Linien gelegt werden. Vielmehr muß bei HFS-Untersuchungen die erreichbare Linienbreite im Vordergrund stehen.

Da der Emissionsvorgang eine hohe HK-Temperatur erfordert, kann man als dominierende Verbreiterungsursache zunächst den Doppler-Effekt abschätzen, der bei einer festen Frequenz nur eine Funktion von Temperatur und Masse der emittierenden Atome ist. Die Gastemperatur ist unbekannt. Deshalb greifen wir auf eine empirische Gleichung zurück, die Hühnermann [Hü 63] für unsere HK-Abmessungen aufgestellt hat und aus der eine effektive Gastemperatur T_{Cu} zu gewinnen ist, die sich aus der Temperatur T_{HK} der HK, der Stromstärke I_{HK} und der Spannung U_{HK} ergibt. Danach müssen wir T_{Cu} etwa doppelt so groß ansetzen wie T_{HK}, für die wir als untere Grenze die Schmelztemperatur des Kupfers wählen. Wir erhalten damit für die Dopplerbreite $\delta\nu_D$ als Anhaltspunkt

$$\delta\nu_D = 50 \ldots 55 \text{ mK}.$$

Zur Dopplerbreite $\delta\nu_D$ ist die Apparatebreite $\delta\nu_A$ unserer Anordnung von rund 30 mK hinzuzurechnen. Die Apparatebreite der optischen Anlage, die im wesentlichen durch das Auflösungsvermögen des Fabry-Perot-Interferometers bestimmt ist, läßt sich aus den Spiegeldaten und dem verwendeten Etalon errechnen (siehe [Ko 56], S. 75). Die Faltung von Doppler- und Apparatefunktion liefert die Gesamthalbwertsbreite

$$\delta\nu = 60 \ldots 75 \text{ mK}.$$

Diese Werte sind als Minimalwerte anzusehen. Denn die Vorversuche ergaben: Beinahe alle zur Emissionssteigerung vorgenommenen Eingriffe in jenen Brennzustand der HK, der sich nach den Bedingungen der Anheizperiode einstellt, führen zu einer empfindlichen Linienverbreiterung der HFS-Komponenten.

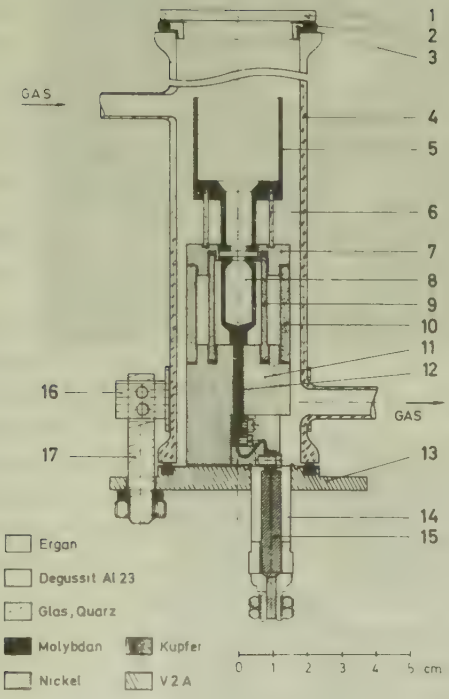
Es gelang, die HFS-Komponenten mit den angegebenen Halbwertsbreiten aufzunehmen. Dazu wurde die HK bei sämtlichen HFS-Registrierungen mit Entladungsströmen unter 230 mA bei einem Heliumdruck von 5 ... 7 Torr betrieben. Diese Daten kennzeichnen einen kritschen Brennzustand der HK, falls diese d i r e k t durch die Entladung aufgeheizt wird ("s e l b s t geheizte Hohl-Kathode"). Selbst kleine Schwankungen des Stromes oder des Trägergasdruckes erniedrigen in diesem Fall den Kupferdampfdruck schon so stark, daß die Anregung der 5g-Übergänge aussetzt. Die von uns entwickelte "f r e m d geheizte Hohl-Kathode" überwindet diesen Nachteil und ermöglichte ein stabiles Brennen über Stunden auch in diesem Bereich "kritischer Brenndaten".

4.2 Beschreibung der fremd geheizten heißen Hohlkathode

Figur 7 bringt eine Schnittzeichnung der f r e m d geheizten "heißen Hohlkathode". Ihre Einzelteile sind der Figur 8 zu entnehmen, während der Gesamtaufbau in Figur 9 abgebildet ist.

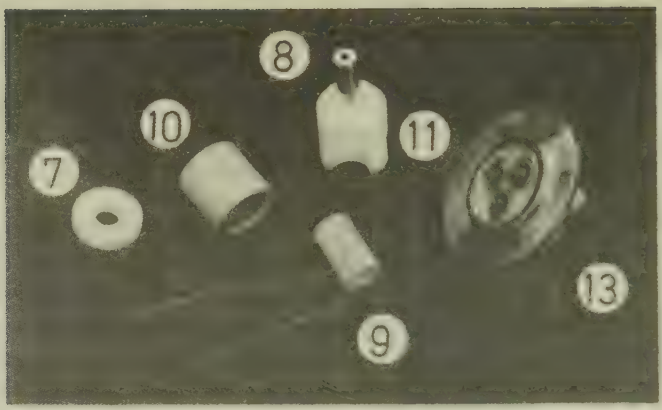
Die eigentliche HK, ein Molybdän-Töpfchen (8) von 30 mm Länge und 1,0 mm Wandstärke mit 25 mm tiefer und 8 mm weiter Bohrung zur Aufnahme des Kupfers, befindet sich in einem Ofen. Dieser wird aus einem Heizrohr (9) aus Sinterkorund (Degussit Al23) gebildet, in dessen 4 mm starker Wand 24 Bohrungen in Längsrichtung eingelassen sind, in welche ca. 800 mm Heizdraht aus Wolfram mit 0,3 mm Durchmesser eingezogen werden. Das Heizrohr ist von einem weiteren Rohr (10), ebenfalls aus Al 23, umgeben, um die Wärmeabstrahlung herabzusetzen. Ofen und Töpfchen sind konzentrisch auf einem Rundkörper (11) aus Ergan montiert, der noch die Bohrungen für die Heizungszuführungen und die Leitung zur Kathode aufnimmt. Die Erdung (12), ein dünner Mo-Draht (1,4 mm Ø) wird ca. 20 mm in dem Grundkörper geführt und gewährleistet so eine gute Zentrierung des Töpfchens bei gleichzeitig nur geringer Wärmeableitung. Den Ofen schließt ein Deckel (7) aus Ergan ab, der in der Mitte mit einer Bohrung versehen ist, durch die der in ein Rohr auslaufende Anodenkörper (5) geführt wird. In einer Nut des Deckels steckt ein Quarzring (6), der die Anode trägt und den Anoden-Kathoden-Abstand bestimmt.

Das gesamte Entladungssystem, aus den Einzelteilen zu einer Säule robust und reproduzierbar zusammengesetzt, steht zentriert fest auf einem Flansch (13) aus V2A Stahl. Drei vakuumdichte, hitzebeständige Stromdurchführungen (14) (Leybold CM 12) mit 5 mm starken Nickelrundstäben (15) sind in diesen eingeschweißt. Das System wird in ein 50 mm weites, senkrecht ausgerichtetes Rohr (4) aus Duran 50 Glas eingeschoben, welches über zwei Zuführungen an den Kreislauf einer Vakuumapparatur angeschlossen ist. Als Vakuumdichtungen zwischen den plangeschliffenen Rohrenden und dem Flansch einerseits, als auch einer 3 mm dicken Planscheibe (1) aus Ultrasil als Fenster zum Entladungsraum andererseits,dienen Rundschnurringe (2). Während der Flansch mittels einer Schelle (16), die um

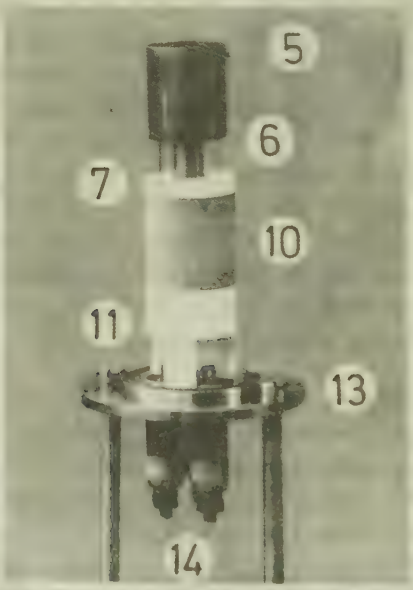


Figur 7: Schnitt durch die "heiße" Hohlkathode

1 Quarzfenster
2 Rundschnurring
3 Zentrierring aus Araldit
4 Glaszylinder aus Duran 50
5 Anodenkörper (Kupfer)
6 Quanzring
7 Deckel (Ergan)
8 Kathodentöpfchen (Mo)
9 Heizrohr (Degussit)
10 Ofenwand (Degussit)
11 Grundkörper (Ergan)
12 Mo-Stift
13 Flansch (V2A)
14 Stromdurchführung, einpolig Leybold CM 12 (3 am Umfang)
15 Ni-Stab
16 Schelle
17 Halterung



Figur 8: Einzelteile der "heißen" Hohlkathode
(Zur Bedeutung der Ziffern vergl. Fig. 7.)



Figur 9: Gesamtaufbau der "heißen" Kohlkathode

Das System aus Heizofen (7, 10, 11) mit Kathodentöpfchen und Anodenkörper (5) wird in den hier nicht abgebildeten Glaszylinder der Vakuumapparatur eingeschoben. (Zur Bedeutung der Ziffern vergl. Fig. 7.)

das Entladungsrohr gelegt ist, angeschraubt wird, liegt die Quarzscheibe frei auf. Die Gummidichtungen haben sich gut bewährt. Als besonderen Vorteil gegenüber Dichtungen aus Apiezon ermöglichen sie einen leichten Zugang zum Kathodensystem; so ist das Nachfüllen von Kupfer in zwei Minuten bis zum erneuten Auspumpen zu bewerkstelligen. Im Betrieb reichte eine Luftkühlung des Flansches aus, um die Dichtungen vor unzulässiger Erhitzung zu schützen.

Im folgenden sei noch kurz auf einige Einzelheiten der Konstruktion und der Wahl der Materialien eingegangen.

Die Anode ist aus Elektrolytkupfer (99,9 %) gefertigt. Die gute Wärmeleitung des Kupfers verbunden mit der Größe der Anode verhindert, daß der in den Ofen ragende Stutzen zerstört wird. Außerdem können sich Verunreinigungen aus dem Entladungsraum auf der Anode anlagern, ohne daß sie wieder abdampfen. Eine zunächst benutzte übliche Anode aus Reinstaluminium verzunderte dagegen schnell. Ferner mußte bei ihrer Verwendung die Erfahrung gemacht werden, daß die Anregung plötzlich ausblieb oder gar die Entladung gänzlich verlosch. Spätere, neuerliche Zündversuche blieben dann erfolglos. Jedesmal war daraufhin das Kathodenkupfer von einem weißlich bis gräulich-schwarzen Belag überzogen.

Für die Kathode wählten wir als hochschmelzendes Material Molybdän. Tantal, das in Form von dünnen Blechen im Handel ist und sich wegen seiner einfachen Bearbeitungsmöglichkeit anbietet, schied aus. Es bildet nämlich mit Kupfer eine Legierung [Am 31]. Wohl aus diesem Grund ergaben sich große Zünd- und Anregungsschwierigkeiten, wenn die Kathode zum zweiten Male betrieben werden sollte. Ferner wurde beobachtet, daß oft die Entladung nur an einigen lokalen Stellen des Töpfchens brannte, was dann schnell zu seiner Zerstörung führte. Obwohl das Mo-Töpfchen mit dickeren Wandungen als eine Ta-Kathode gearbeitet und somit eine längere Aufheizperiode in Kauf genommen werden mußte, erwies sich Mo für unsere Zwecke als der ideale Werkstoff. Dazu konnten im interessierenden Spektralbereich keine Mo-Linien festgestellt werden *), die die Cu-Linien stören würden.

*) Diese Untersuchungen wurden in Helium mit einer gut ausgeglühten Mo-Kathode o h n e Kupfer ausgeführt. Es kann deshalb nicht ausgeschlossen werden, daß nicht doch Mo-Linien erscheinen, wenn sich durch das Einbringen von Cu die Anregungsbedingungen ändern. Allerdings ergab sich bei der Versuchsauswertung kein Anhaltspunkt dafür.

Die Heizwicklungen des Ofens sind so ausgelegt, daß bei einer Wechselspannung von 30 Volt ein Heizstrom von 10 Ampere fließt.

Über einen Regeltrafo (0...230 V, 2 A) ist die jeweils optimale Heizleistung bequem einstellbar. Ein Hochspannungstrenntrafo vor dem erdfreien Heiztrafo schützt den Regeltrafo gegen mögliche Überschläge von der Anode auf die Heizdrähte. Der Ofen zeichnet sich durch eine hinreichend hohe Wärmekapazität aus, so daß kurzzeitiger Strom- und Druckabfall, die ja einer Temperaturschwankung entsprechen, keinen Einfluß mehr auf die Anregung haben. Die Entladung brennt sehr stabil.

Es ist von großer Wichtigkeit für die photoelektrische Registrierung, hüpfende Entladungen im Entladungsgefäß oder gar Überschläge von der Anode aus zu unterdrücken, da sonst Hochfrequenzimpulse die elektronischen Geräte stören. Wirksamen Schutz gegen diese unerwünschten Effekte bringt die Vorkehrung, alle Zuleitungsdrähte getrennt durch den Ergankörper zu legen und so zu isolieren. Eine weitere Verbesserung in dieser Richtung wird mit einem Quarzrohr erreicht, das dicht über die Anode geschoben ist. Die Stromdurchführungen im Flansch sind mit gepulvertem Quarzglas ausgefüllt, da sie sonst als sekundäre Hohlkathoden wirken können. Außerdem ist der Metallflansch (13) mit einer Glimmerscheibe abgedeckt. Es war vorteilhaft, den Flansch auf "floating potential" zu belassen, anstatt ihn auf Anodenpotential zu legen.

Entscheidend für eine gute Anregung ist die Vorbehandlung des Entladungssystems. Vor der ersten Inbetriebnahme der HK brachten wir den Ofen mit maximaler Heizleistung auf helle Rotglut und nahmen so über 4...5 Stunden unter ständigem Pumpen eine Entgasung der HK-Teile vor. Insbesondere konnten an den Korundteilen anhaftende organische Verbindungen ausgetrieben und die Oxydschichten von den Metallteilen abgedampft werden. Nach dem Abkühlen wurde die HK mit Elektrolytkupfer in Form kleiner Blechstreifen (ca. 15 mg) gefüllt und sogleich wieder hochgeheizt. Beim Einsetzen starker Kupferverdampfung wurde Helium eingelassen und eine Entladung mit hoher Stromstärke (I_{HK} = 350...400 mA) gezündet. Weitere 10 Minuten

später wurde das Helium abgepumpt und durch frisches ersetzt, das dann ständig über eine Kühlfalle mit Aktivkohle zirkulierte und so gereinigt wurde.

Das Gas strömt im Entladungsgefäß von oben nach unten und verhindert damit ein Beschlagen des Fensters selbst bei stundenlangem Betrieb. Verdampfendes Kupfer lagerte sich ausschließlich zwischen Heizelement und Kathodentöpfchen ab.

Zum Schluß seien nochmals die wesentlichen Merkmale der HK-Konstruktion hervorgehoben und zusammengefaßt:

1. Der robuste Aufbau ermöglicht eine leichte, schnelle Montage, wobei das Töpfchen reproduzierbar in der optischen Achse der Nachweisapparatur zu stehen kommt.
2. Einzelne, abgenutzte Teile sind einfach auszuwechseln. Zum Nachfüllen von verdampftem Kupfer werden nur ca. 2 Minuten benötigt. (In dieser Zeit tritt keine merkliche Oxydation der Metallflächen auf.)
3. Durch gute Isolation aller Metallteile gegenüber der Anode finden keine Überschläge statt. Hüpfende Entladungen treten nur selten auf.
4. Optimale Anregungsbedingungen für HFS-Untersuchungen sind gut einstellbar. Die große Wärmekapazität des Ofens garantiert die hohe Stabilität des Brennzustandes und die Konstanz der Anregung.
5. Es werden lange Brenndauern erreicht ($\geq$ 5 Stunden).
6. Ein Bedampfen des Fensters tritt nicht ein.
7. Fenster und Flansch sind so weit von der Entladung (heißeste Stelle) entfernt bzw. wärmeisoliert, daß einfache Luftkühlung eine Überhitzung der Rundschnurringe ausschließt.

4.3 Registrierung der Hyperfeinstrukturen

Die HFS wurden mit einem auf der Idee von Jaquinot [JDu 48], [BCCJ 52] gründendem photoelektrisch registrierenden Perot-Fabry-Interferometer (PF) aufgelöst, das in der von uns eingesetzten Form schon an anderer Stelle ausführlich beschrieben ist. [Hü 63] Die Quarzplatten des PF (je 25 mm dick, 45 mm nutzbarer Durchmesser) waren mit dielektrischen Vielfachschichten verspiegelt. Als Vorzerleger diente ein Universal-Spektrograph GH von Steinheil mit Gitterausrüstung. Es wurde ein Bausch & Lomb Replica-Gitter mit 1200 Strichen/mm, 76x65mm^2 wirksamer Fläche verwendet, das für 10 000 Å geblazed war.

Mittels eines Umlenkprismas wird über eine Zwischenabbildung der PF von dem Licht der Kohlkathode ausgeleuchtet und das Interferens system auf eine Lochblende in der Ebene des Spektrographen-Eintri spaltes abgebildet. Durch konstanten Stickstoffeinlaß in das zuvo evakuierte PF-Druckgehäuse wird eine zeitproportionale Vergrößeru des optischen Weges zwischen den Interferometerplatten und damit ein Quellen des Interferenzringsystems erreicht. Das Zentrum des Ringsystems wird ausgeblendet.

Wenn der optische Weg zwischen den PF-Spiegeln gerade einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge einer HFS-Komponente entspricht, kann Licht durch die Lochblende in den Vorzerleger eintreten, diesen durchlaufen und dem Photonendetektor über einen Lichtleiter aus Ultrasil hinter dem Austrittsspalt zugeführt werde

Die Wahl des Detektors und besonders die nachfolgende Verstärkung und Verarbeitung seiner Signale hat sich nach den jeweiligen Bedingungen des Experimentes zu richten.

So konnten wir uns bei der Aufnahme der HFS zu den Übergängen zwischen den Termen der Konfigurationen $3d^9 4f - 3d^9 4d$, die wir zu Erreichung des bezüglich der 5g-Terme gesteckten Zieles ebenfalls untersuchen müssen, einer konventionellen Methode bedienen: Das einfallende Licht mit einer Wellenlänge um 5000 Å wird hier i einem Photomultiplier (RCA 931A) in einem ihm proportionalen elek

trischen Strom umgesetzt und mit einem Gleichstromverstärker (KEITHLEY M 417) verstärkt. Dessen Signale werden auf ein RC-Glied mit einer Zeitkonstanten τ_{RC} = 0,1...5 s gegeben und von einem Schreiber aufgezeichnet. Gleichzeitig werden die Signalwerte in äquidistanten Zeitabschnitten von meist 1 s oder 2 s mit einem Digitalvoltmeter bestimmt und auf Lochstreifen ausgestanzt. Nur die Zahlenwerte auf dem Lochstreifen werden weiter ausgewertet, während die Schreiberkurve lediglich Kontrollfunktion erfüllt.

Es war stets erforderlich, den Photomultiplier mit flüssigem Stickstoff zu kühlen, um den Dunkelstrom von einigen 10^{-9} A bei 20° C und 900 V Betriebsspannung auf unter 10^{-11} A zu senken. Dazu ist der Multiplier in einem lichtdichten, wärmeisolierten Behälter untergebracht, der das Nachfüllen des Kühlmittels erlaubt.

Im Falle der Registrierung der $3d^9 5g - 3d^9 4f$ HFS-Übergänge versagt diese Nachweismethode. Die Energie der Wärmestrahlung aus der glühenden Hohlkathode ist im Wellenlängenbereich um λ = 9800 Å größer als die Energie der zu untersuchenden Übergänge, so daß letztere sich bei Registrierung mit einem Gleichstromverstärker einem Nachweis entziehen. Selbst wenn es einige Male unter optimalen Bedingungen, - die sich mehr zufällig einstellten, als daß wir sie voll beherrscht hätten, - gelungen ist, das Feinstruktur-Spektrum mit einem Signal-Rauschverhältnis S/R ≳ 1 aufzuzeichnen, so waren die anschließenden HFS-Messungen in allen Fällen unzureichend und ohne jeden Informationswert: Da die Wärmeabstrahlung der Hohlkathode nicht extrem konstant gehalten werden konnte, ließ eine undeutliche Wellenstruktur allenfalls den Durchgang eines Dispersionsgebietes erahnen.

Als Ausweg aus dieser Schwierigkeit bietet sich zunächst der "Lock-in Verstärker" an [Mo 62]. Dieser ist im wesentlichen ein schmalbandiges Nachweissystem, in welchem das Signal $U_S(t)$ mit einem Referenzsignal $U_R(t)$ gleicher Frequenz und Phase verglichen wird. Das Herz eines Lock-in Verstärkers ist ein phasenempfindlicher Gleichrichter (Mixer). Die Hochfrequenzseite des Mixerausganges wird durch ein Tiefpaß-Filter unterdrückt, während das

Niederfrequenzband (Gleichstromanteil) durchgelassen wird. Entscheidend für die Rauschunterdrückung ist die Bandbreite des Tiefpasses, die, da der Mixer in seiner Funktion ein linearer Schaltkreis ist, völlig äquivalent einer entsprechenden Bandbreite v o der Frequenzmischung ist. Ein besonderer Effekt der Lock-in-Technik liegt ferner darin, daß bei der Frequenzmodulation des Signals (z. B. mit einem Chopper) dieses in einen Frequenzbereich mit kleinerem Rauschpegel geschoben werden kann. Der Vorteile eines Lock-in Verstärkers geht man natürlich sofort verlustig, falls die Hauptrauschquellen mitmoduliert werden. Dies aber gerade trifft auf unseren Fall zu, da die wesentliche Störquelle in der Signalquelle selbst lokalisiert ist, so daß von dieser Seite her keine entscheidende Verbesserung durch den Einsatz eines Lock-in zu erwarten ist.

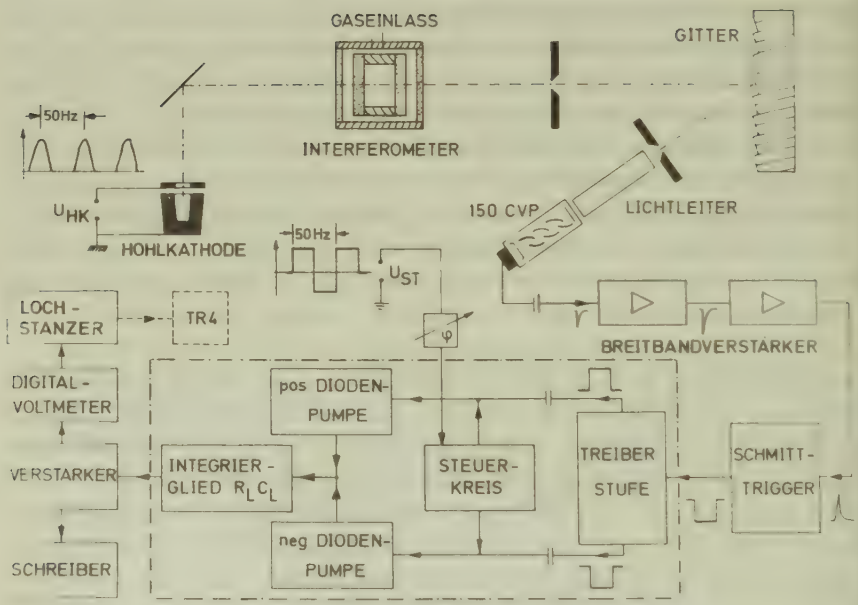
Ideal geeignet für das vorliegende Problem wäre die Verwendung eines Mittelwertbildners (CAT = computer of average transiens), also eines elektronischen Speichergerätes, das der Wirkung mehrerer Lock-in Verstärker entspricht. Es ist überall dort zur Analyse von im Rauschen verborgenen Signalen einsetzbar, wo ein physikalischer Vorgang periodisiert werden kann. Bei HFS-Untersuchungen hätte man den optischen Weg des Inferferometers zu modulieren, so daß die Meßwerte mehrerer Durchgänge e i n e s Dispersionsgebietes aufaddiert werden. Diese Modulation erreicht man z. B. durch direkte Verschiebung der Interferometerspiegel über eine Spannungs-Längenänderung von Piezoquarzen oder durch periodischen Druckabfall und Anstieg über den Gaseinlauf in das Interferometergehäuse. Dabei ist Sorge zu tragen, daß der Einsatzpunkt einer Registrierung jeweils exakt (auf eine Kanalnummer des Rechners genau) mit dem der vorhergehenden übereinstimmt. Abgesehen von dieser experimentell aufwendigen und schwierigen Forderung verbot uns der hohe Preis dieses Computers seine Verwendung.

Entschieden preisgünstiger ist die von uns entwickelte Nachweisapparatur, die selbst im Versuchsaufbau mit nicht ganz optimalem elektronischem Gerät hervorragend arbeitete und voll das Problem

der Rauschunterdrückung löste. Das Nachweissystem ist im Prinzip gleichfalls ein Lock-in Verstärker, nur, daß die Fourierentwicklung des Signals im Mixer unterbleibt. Hier wird vielmehr, ganz angepaßt der späteren digitalen Auswertung (s. Abschnitt 4.4), die Information aus dem Experiment gleich in digitaler Form gewonnen. Der Ausgangspunkt, gleichsam die Grundidee unseres Verfahrens, liegt darin begründet, daß es möglich ist, die auf die Anode eines Photomultipliers treffenden Elektronenlawinen e i n z e l n als Stromimpulse nachzuweisen [BKPT 64]. Dafür ist allerdings ein hinreichend kleiner Photonenstrom Voraussetzung, der eine entsprechend geringe Elektronenzahl n_e in der Kathode auslöst, so daß die Impulse an der Anode sich nicht überlagern. Anders ausgedrückt: Der Photomultiplier darf nicht als Integrierglied für den Photonenstrom wirken. Das ist aber bei unserer schwachen Lichtquelle auszuschließen, da Anodenströme bis zu $I_A = 10^{-8}$ A, die mindestens noch hundert mal größer als die der HFS-Registrierung sind, bei einem Verstärkungsfaktor von 10^6 des Photomultipliers nur einer mittleren Elektronenzahl $n_e = 10^5$/s an der Kathode entsprechen. Dann wird aber eine Aufstockung der 10^5 Impulse/s bei Einschleifung der Impulse durch eine nachfolgende langsame Elektronik auf 100 ns Breite noch sehr gering sein. Bei uns war die Impulsbreite am Eingang des ersten Verstärkers stets kleiner als 40 ns.

Das Nachweissystem, mit dem wir die Multiplierimpulse verstärken und zählen und gleichzeitig die Wärmestrahlung diskriminieren, ist als Blockschaltbild in Figur 10 dargestellt.

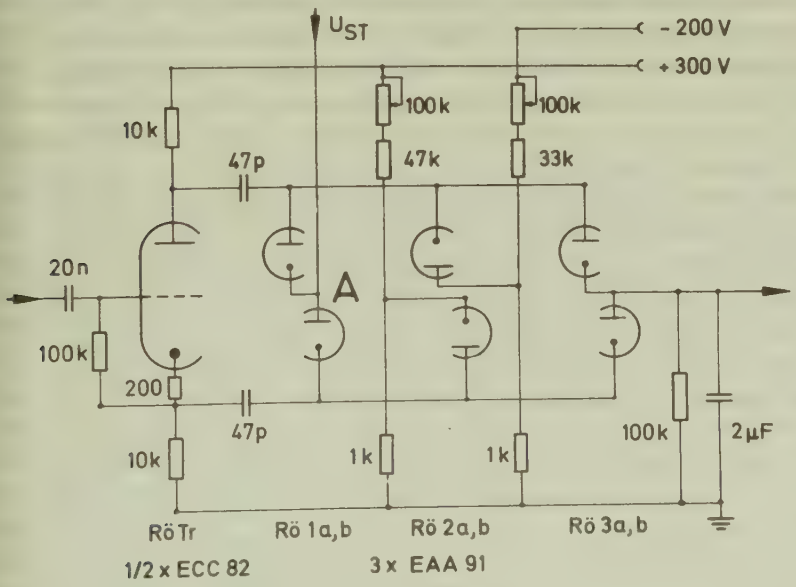
Die Entladung in der Hohlkathode wird mit "pulsierender Gleichspannung" betrieben, die in einem Hochspannungsnetzgerät mit Einweggleichrichtung o h n e Glättungsglieder aus 50 Hz Netzspannung erzeugt wird. Dabei ist die Pulsfrequenz noch hinreichend niedrig, so daß in der spannungslosen Periode die Träger der Entladung verschwinden, die Entladung also verlöscht. (Schon bei 100 Hz Pulsfrequenz wird ein völliges Verloschen nicht mehr mit Sicherheit erreicht; die Entladung "brennt nach".) Die Photonen der Signal- und Wärmestrahlung aus der Hohlkathode werden in



Figur 10: Blockschaltbild der Nachweisapparatur für Infra-Rot-Strahlung

Das Licht aus der Hohlkathode durchläuft das Interferometer und den Gitterspektralapparat, um dann vom Photomultiplier 150 CVP nachgewiesen zu werden. Dessen Anodenimpulse werden durch Breitbandverstärker verstärkt und über einen Schmitt-Trigger auf die Treiberstufe (Phasenumkehrstufe) eines Differenzen-Ratenmessers (difference rate meter) gegeben. Dieses wird mittels des Phasenschiebers φ konphas zur Lampenspannung U_{HK} gesteuert und bringt somit abwechselnd positive und negative Ladungen auf den Ladekondensator C_L. Der Strom auf den Kondensator wird mit einem Gleichstromverstärker nachgewiesen und von einem Kompensationsschreiber aufgezeichnet. Gleichzeitig werden die Spannungswerte über ein Digitalvoltmeter auf Lochstreifen ausgedruckt, die ihrerseits wieder mit einem Rechenautomaten (Telefunkenrechner TR4 der Universität Marburg) weiter ausgewertet werden.

hotomultiplier in Stromimpulse umgesetzt, die über mehrere Breit-
andverstärker (HEWLETT-PACKARD hp 460 AR und BR) verstärkt auf
inen Schmitt-Trigger gegeben werden. Dessen Spannungsnormimpulse
erden in einer Phasenumkehrstufe verdoppelt in Impulse
l e i c h e r Amplitude und Breite aber entgegengesetzter Pola-
ität. Ein elektronischer Schalter, der konphas zur Pulsfrequenz
er Hohlkathode mit 50 Hz Wechselspannung gesteuert wird, bewirkt,
aß in der einen Periode (Brennphase der Entladung) Signal- u n d
auschimpulse von einem Impulszähler gesammelt (gezählt) werden,
ährend in der folgenden Periode (Löschphase der Entladung) von
ieser Rate die nun allein auftretenden Rauschimpulse abgezogen
erden. (Die Zahl der Rauschimpulse wird durch die Entladung nicht
erklich vergrößert.) An den Impulssammler schließen sich die Aus
abegeräte an, wie Schreiber und Lochstanzer samt Steuergeräten.



Figur 11: Difference rate meter
(Zur Erläuterung der Funktionsweise siehe Text und Figur 10, strichpunktierten Ausschnitt.)

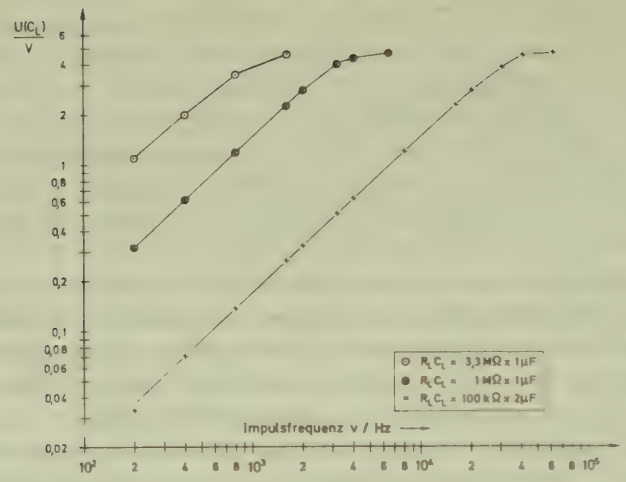
Als Impulssammler sollte ein "Vorwärts-Rückwärts-Impulszähler" eingesetzt werden, der allerdings noch nicht im Handel ist. Die Eigenentwicklung dieses Meßgerätes in unserem Institut verzögerte sich jedoch, so daß wir nach einer Ersatzlösung suchen mußten. Die Funktion des Schalters und Sammlers erfüllt nun ein "difference rate meter", wie es in leicht abgewandelter Form im "Spectrum Stabilizer Model 1913" von Baird-Atomic (Holland) eingebaut ist. Seine Funktionsweise erklärt die Figur 11.

Die Treiberstufe Rö Tr (ECC82), auf die die negativen Impulse des Schmitt-Triggers gegeben werden, gibt zunächst positive und negative Impulse an den Differenzzählkreis ab. Abhängig vom leitenden Zustand einer der beiden Steuerdioden Rö 1a, 1b (EAA91) bringen entweder die positiven oder negativen Impulse die Ladung der Pumpkondensatoren C_1, C_2 über die Dioden Rö 3a, 3b auf den Ladungskondensator C_L. Die Dioden 2a, 2b wirken als Rückstelldioden für 1a, 1b. Das Paar (2a, 3a) wird auch als Diodenpumpe bezeichnet. Das Vorzeichen der Steuerspannung an Punkt A der Rö 1a, 1b bestimmt, welcher von den Hüben in Aktion tritt. Sobald diese Spannung etwas positiv wird, ist 1a gesperrt und der Hub, hervorgerufen von (2a, 3a), arbeitet. 1b ist natürlich leitend und die Kathode von 3b wird positiv in Bezug auf ihre Anodenspannung, wodurch der Ladungskondensator C_L von der Diodenpumpe (2b, 3b) isoliert wird. Darüberhinaus sind die negativen Impulse über die Diode 1b kurzgeschlossen. Um zu verhindern, daß die Rückflanke der negativen Impulse die Kathode 1b gegenüber der Anode jeweils um rund deren Amplitudenspannung (ca. 80 V) absenkt, so daß schließlich 1b nicht mehr durch die Steuerspannung (ca. 10V) zu sperren ist, wird über 2b die Kathode von 1b festgehalten. 2b stellt also nach jedem Impulsdurchgang 1b auf den alten Zustand zurück. Wenn nach einer halben Periode der Punkt A von 1a, 1b negativ wird, dreht sich die Funktion des Pumpkreises um und es arbeitet nur (2b, 3b), die nun negative Ladung auf C_L bringt.

Zwei Bedingungen sind entscheidend für die Linearität und die Güte der Rauschunterdrückung dieses Differenzzählkreises. Einmal müssen die Steuerdioden schnell geöffnet und gesperrt werden,

wobei die Dauer der Öffnungs- und Sperrperiode übereinstimmen muß. Diese Forderung erfüllten wir mit Rechteckimpulsen, die mit einer Begrenzerschaltung aus 220 V Netzspannung gewonnen wurden. Ein Phasenschieber ermöglichte, die Steuerung konphas zur Pulsfrequenz der Hohlkathode einzustellen. Zum anderen ist zu berücksichtigen, daß die Aufladung von C_L die Spannungsverhältnisse der Rö Tr beeinflußt, was prinzipiell zu einer Nichtlinearität führt. Schon bei einer Spannung von $U(C_L)$ = 4 V werden nur noch Impulse mit einer Amplitudenspannung von (80 - 4)V = 76 V an den Zählkreis abgegeben, wodurch eine Nichtlinearität von 5 % bedingt ist. Um Nichtlinearitäten über 1 % sicher auszuschließen, genügte es, für die im Experiment tatsächlich auftretenden Impulsraten ein Integrierglied von $R_L C_L$ = 100 kΩ × 2 µF = 0,2 s zu wählen. Der Strom auf $R_L C_L$ wurde mit einem Gleichstromverstärker (KEITHLEY M 417) gemessen, dessen Ausgangsspannung über ein RC-Glied von 1...5 s einem Digitalvolmeter und Kompensationsschreiber zugeführt wurde. Die digitalen Spannungswerte wurden über Steuergeräte von einem Lochstanzer in Abständen von 1s oder 2s ausgedruckt.

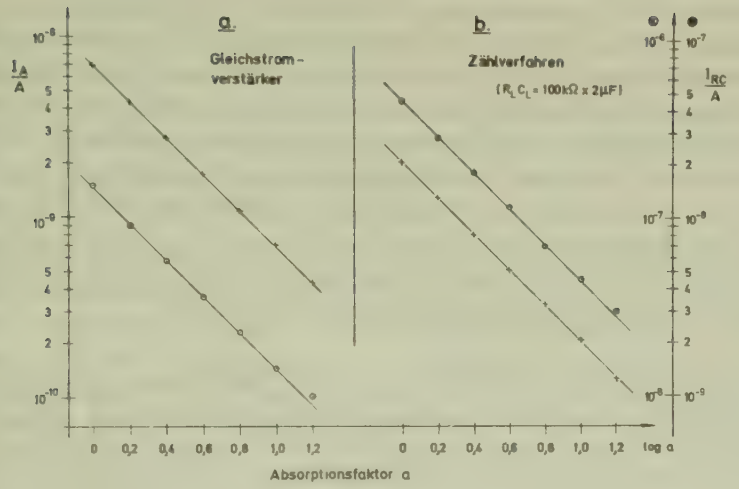
Die Linearität unseres Nachweisverfahrens prüften wir auf zweierlei Weise. Zunächst wurde anstelle des Photomultipliers ein Impulsgenerator eingesetzt, der 1 V-Impulse von 5 µs Breite lieferte, die direkt über den Impulsformerkreis (Schmitt-Trigger) auf das rate meter gegeben wurden. Da die Impulsrate des Generators nicht zu modulieren war, mußte jeweils einer der Pumpkondensatoren C_1 bzw. C_2 von der Rö Tr abgetrennt werden. Die Spannung am Ladekondensator C_L wurde mit dem KEITHLEY Electrometer 610A bestimmt. In Figur 12 ist diese Spannung als Funktion der Impulsfrequenz des Generators aufgezeichnet. Abweichungen von der Geraden ergeben sich bei $U(C_L)$ = 3 V. Die Differenz ist nur zum geringen Teil auf die oben erwähnte prinzipielle Nichtlinearität des Zählkreises zurückzuführen. Hauptursache für sie ist hier, daß $U(C_L)$ nahezu gleich der Vorspannung der Rückstelldiode von 5 V geworden ist, so daß die Isolation von C_L gegenüber der nicht arbeitenden Diodenpumpe nur noch unvollständig ist. Jedoch ist die erreichte Linearität bis zur Impulsfrequenz ν = 30 kHz für den Fall R_L = 100 kΩ und C_L = 2 µF für unsere Zwecke ausreichend (s. a. weiter unten). Das Aufsammeln von negativen Impulsen brachte identisch die gleichen Ergebnisse.



Figur 12: Die Spannung $U(C_L)$ des Ladekondensators am Ausgang des Differenzzählkreises in Abhängigkeit von der Impulsfrequenz ν eines Impulsgenerators

Die Linearität der gesamten Nachweisapparatur testeten wir wie folgt:

Eine Glimmlampe wurde mit pulsierender Gleichspannung betrieben. Mit einem Spektralapparat wurde Licht mit einer Wellenlänge um λ = 9800 Å ausgesondert und von einem gekühlten IR-Multiplier 150 CVP von VALVO nachgewiesen. Der Lichtstrom konnte mit einem Stufenfilter von HILGER, das vor dem Spektralapparat aufgestellt war, abgeschwächt werden. Der Strom I_{RC} auf das R_LC_L-Glied des Differenzzählers haben wir mit dem Gleichstromverstärker M 417 in Abhängigkeit von log a gemessen, wo a der vom Hersteller angegebene Absorptionsfaktor des Filters ist. Er ist in Figur 13b aufgetragen. Der gleiche Lichtstrom der Lampe wurde vorher d i r e k t , also ohne das Differenzverfahren, mit dem Verstärker M 417 bestimmt. Der Lichtstrom war im übrigen so eingerichtet, daß der ihm proportionale Photostrom I_A des Multipliers gerade



Figur 13: Linearität der gesamten Nachweisapparatur

Der Lichtstrom einer mit pulsierender Gleichspannung betriebenen Glimmlampe der Wellenlänge von ungefähr λ = 9800 Å wurde in Abhängigkeit vom Absorptionsfaktor a eines Stufenfilters von HILGER mit dem Photomultiplier 150 CVP von VALVO bei einer Betriebsspannung U_B = 1500 V nachgewiesen.
In Figur a ist der Anodenstrom I_A des Multipliers direkt mit einem Gleichstromverstärker registriert worden. Das Ergebnis der Registrierung der Multiplierimpulse mit dem Zählverfahren unter den gleichen optischen wie geometrischen Bedingungen wie in a zeigt die Figur b.

etwas größer war als der Photostrom (Figur 13a) auf Grund der Wärmestrahlung aus der heißen Hohlkathode. Die Meßpunkte beider Verfahren liegen sehr genau auf Geraden, deren Steigung einer Minderung von I_A bzw. I_{RC} um einer Zehnerpotenz bei Schwächung des Lichtstromes um gleichfalls einen Faktor 10 entspricht. Wir können angeben, daß bis zu mindestens $I_A = 7 \times 10^{-9}$ A $\hat{=}$ $I_{RC} = 4 \times 10^{-7}$ A, also über den im Experiment auftretenden Bereich hinaus, das Verfahren absolut linear arbeitet.

Neben dem für uns entscheidenden Aspekt der völligen Unterdrückung der Wärmestrahlung - das Signal geht außerhalb einer HFS-Linie praktisch auf die Nullinie zurück - liegt der Vorteil des Verfahrens noch in der Herabsetzung weiterer nicht "weißer" Rauschpegel. So spielen langsame statistische Schwankungen des Verstärkungsfaktors des Multipliers und Streulicht keine Rolle mehr. Durch den Einbau von Triggerschwellen gelingt es, jene Impulse zu verwerfen, die von Elektronen herrühren, die nicht die volle Dynodenspannung durchlaufen haben. Die reine Teilchenstatistik des Strahls und des Multipliers kann natürlich nicht durch das Differenzverfahren verbessert werden.

Der prinzipielle Nachteil liegt in der Begrenzung der Photonenstromstärke, die durch den Einsatz der Aufintegration der Impulse im Photomultiplier gegeben ist. Bei unserem Versuchsaufbau ist der Hauptmangel darin zu sehen, daß das Zählverfahren nicht konsequent bis zum Ausdrucken der Signalwerte durchgeführt werden konnte. Wegen der notwendigen Integration des rate meters und der anschließenden Strommessung werden an sich unnötige neue weiße Rauschquellen zugelassen, die die Güte der Registrierungen nur ungünstig beeinflussen.

4.4 Auswerte-Verfahren

Die digital vorliegenden HFS-Kurven werden mit einem elektronischen Rechner ausgewertet. Das mathematische Verfahren, auf dem die Auswertung beruht, und die danach erstellten Rechenprogramme sind in mehreren Arbeiten erläutert [FHK 66], [Hü 66], [Kol 66], [Hü 67]. Deshalb sei über diesen Punkt nur soviel referiert, wie zum weiteren Verständnis notwendig ist.

Die HFS können nur mit schlechter Statistik aufgenommen werden, die Registrierkurven sind also stark verrauscht. Die Ursachen dafür sind in den Anregungs- und Aufnahmebedingungen zu suchen, die es nicht zulassen, durch eine Steigerung des Lichtstromes eine größere Zahl N von Photoelektronen zu erzeugen und damit deren relative mittlere Schwankung $\delta N = (\dot{N}\tau)^{-1/2}$ (τ = Integrationszeitkonstante) zu senken. Der Einsatz großer RC-Glieder, um τ heraufzusetzen, bringt uns nur einen scheinbaren Vorteil. Um die Auflösung nicht zu verschlechtern, muß nämlich eine Verlängerung der Meßzeit in Kauf genommen werden, aus der aber schwer erfüllbare und schwierig zu kontrollierende Forderungen an die Langzeitkonstanz der gesamten Versuchsanlage erwachsen. Um glatte und unverzerrte Kurven zu erhalten, hätten RC-Glieder mit $\tau \approx 25$ s und damit Registriergeschwindigkeiten von 3/4 Stunden je Interferenzordnung verwendet werden müssen. Während dieser Zeit kann sich aber durchaus die Anregung der Cu-Linien schon allein durch langsame Temperaturschwankungen der HK so stark ändern, daß keine Gewähr mehr für eine korrekte Wiedergabe der Intensitätsverhältnisse selbst i n n e r h a l b einer HFS-Komponentengruppe gegeben ist. Wir sind also gezwungen, ohne Rücksicht auf die statistischen Schwankungen mit möglichst kleinen RC-Gliedern schnell zu messen und die Zeitintegration auf eine andere Weise durchzuführen.

Deshalb wird bei der Auswertung der Registrierkurven in einem ersten Schritt eine A u f b e r e i t u n g der Meßwerte vorgenommen. Die Möglichkeit dieser Maßnahme basiert auf folgendem:

Die verschiedenen Interferenzordnungen einer Messung stellen in Wahrheit n_{max} Einzelmessungen unter gleichen Versuchsbedingungen

dar, die nur zur Verminderung der statistischen Fehler beitragen. Die physikalisch interessante Information enthält im Prinzip eine Interferenzordnung allein. Somit ist es zulässig und sinnvoll, alle Interferenzordnungen aufzusummieren und anschließend zu mitteln, also effektiv eine Zeitintegration vorzunehmen, um die Informationsdichte zu erhöhen.

Bei dieser Überlagerung der Interferenzordnungen zu einer Ordnung werden zunächst langsame Änderungen der Anregung im Laufe der Registrierung, die sich in einer Änderung der Pikhöhe bemerkbar machen, korrigiert. Sodann wird an der amplitudenkorrigierten Meßkurve eine mögliche Nichtlinearität des Gaseinlaufes in das Interfermometergehäuse berücksichtigt, und damit die Nichtkonstan des Abstandes aufeinanderfolgender Interferenzordnungen eliminier Nachdem so zu jeder Ordnung ein korrigierter Frequenzmaßstab bestimmt ist, wird die Überlagerung und Mittelwertbildung durchgeführt. Das Ergebnis, die "gemittelte" bzw. "überlagerte Meßwertkurve", zeichnet sich gegenüber der Originalkurve durch eine verbesserte Statistik aus, ohne daß ein Informationsverlust oder irgendwelche Verfälschungen hingenommen werden müßten. Lediglich eine Aussage über die ursprüngliche Größe der Signalschwankungen ist nicht mehr möglich.

Der zweite Schritt bringt mit der V e r a r b e i t u n g der digitalen Überlagerungskurve die eigentliche Auswertung. Dem Rechner wird aufgetragen, eine bestimmte Funktion $F(\nu)$ zu konstruieren und diese der Meßkurve $y(\nu)$ nach einer Methode kleinster Fehlerquadrate optimal anzupassen.

Die analytische Darstellung eines HFS-Profils ist durch den allgemeinen Ansatz gegeben:

$$F(\nu) = c_1(\nu) \sum_{1}^{k_{max}} {}_k f_k (\nu - \nu_k) + c_2(\nu). \qquad (4.4/1)$$

f_k gibt Form, Höhe und Lage der k_{max} verschiedenen HFS-Komponente an, $c_2(\nu)$ beschreibt den Untergrund, $c_1(\nu)$ berücksichtigt die Nac weisempfindlichkeit des Detektors, eventuelle Schwankungen der Pikhöhe durch sich ändernde Anregungsbedingungen und dgl. mehr.

Diese mathematisch äußerst komplizierte Form für F (ν) läßt sich - wie fast stets - über die physikalischen Gegebenheiten des Problems ohne Aussageverlust stark vereinfachen.

$$F(\nu) = c_1 \sum_{1}^{k_{max}} {}_k\, S_k(J_o,J_u,I)\cdot f(\sigma_{(\mu)},\nu-\nu_k(J_o,J_u,I,A_o,A_u,\ldots)) + c_2 \qquad (4.4/2)$$

Die Frequenzabhängigkeit zunächst der Parameter c_1 und c_2 ist schon im Überlagerungsverfahren eliminiert. Die Aufspaltung der $f_k(\nu_k)$ in Amplitudenfaktoren S_k und einer a l l e n HFS-Komponenten gemeinsamen Funktion für die Kurvenform, $f(\sigma_{(\mu)}, \nu_k)$, reduziert die zur Darstellung von F(ν) benötigten Parameter erheblich. Da keine Selbstabsorption auftritt und Auflösungsvermögen und Lineardispersion praktisch über ein Dispersionsgebiet konstant sind, darf hier in Strenge für alle Komponenten die gleiche Kurvenform angenommen werden. Die relativen Übergangswahrscheinlichkeiten S_k hängen im allgemeinen nur von den bekannten Gesamtdrehimpulsen der beteiligten Terme, J_o und J_u, und vom Kernspin I ab; für sie sind feste Zahlenwerte einzugehen. Nur in unserem Falle ist auf die Gleichungen der Tabellen, 11, 12, 13 zurückzugreifen, wonach die S_k in den freien Parametern a_j und ζ_{5g} anzugeben sind. Auch die Lage der Komponenten ist nach der Theorie der HFS weitgehend in Parameterstellung vorzugeben: $\nu_k = \nu_S + \bar{\nu}_k\,(J_o,J_u,I,A_o,\ldots)$. ν_S ist die Schwerpunktslage des FS-Überganges, die bekanntlich durch die HFS-Wechselwirkungen unverändert bleibt, während der Abstand ν_k einer Komponente k von ν_S wieder durch die das System beschreibenden Drehimpulse und die A- und B-Faktoren des oberen und unteren Termes festgelegt ist. Für den Parameter A_o ist bei den 5g-Termen sinngemäß a_j und ζ_{5g} einzusetzen (vgl. Tab. 2, 3, 4). Schließlich ist in $\sigma_{(\mu)}$ der Parametersatz zur Beschreibung der Kurvenform zusammengefaßt.

Erst an dieser Stelle ist für die Kurvenform ein Näherungsansatz einzuführen. Es ist vorteilhaft, für $f(\sigma, \nu_k)$ eine den physikalischen Sachverhalten schon weitgehend entsprechende analytische Funktion zu suchen, statt sie durch irgendwelche Reihenentwicklungen anzunähern. Einmal kommt man mit weniger Parametern aus,

zum anderen kann dann meistens diesen Parametern eine physikalische Bedeutung, die sich direkt im Experiment wiederspiegelt, unterlegt werden. Wir wählten eine der Lorentzverteilung nachgebildete zweiparametrige Verteilungsfunktion für die Kurvenform:

$$f(\sigma_{(\mu)}, \nu_k) = \frac{1}{1 + \sigma_1^2 (\nu - \nu_k) + \sigma_2^4 (\nu - \nu_k)^4} \qquad (4.4/3)$$

Die später damit erzielten Ergebnisse waren besser als mit der einparametrigen Gaußverteilung, wohl ein Hinweis darauf, daß in der Tat die Apparatefunktion des Interferometers mit ihren weitauslaufenden Linienflügeln neben der Dopplerverteilung nicht zu vernachlässigen ist (s. Abschn. 4.1).

Diese parametrisierte Darstellung von F(ν) enthält nur noch wenige freie Parameter, deren Zahl bei Kenntnis der Aufspaltungsfaktoren eines Termes noch weiter verringert werden kann. So gelang es, die HFS der Linie λ = 9837 Å, die immerhin 19 Komponenten aufweist, mit 6 Parametern wiederzugeben.

Die A n p a s s u n g der vom Rechner mit rohen Anfangswerten für die Parameter P_j punktweise errechneten Kurve $F_i(P_j)$ an die Meßwertkurve y_i erfolgt über ein Variationsverfahren bei dem die Funktion

$$D = \sum_1^N g_i \, (y_i - F_i(P_j))^2, \qquad \delta D = 0 \qquad (4.4/4)$$

durch geeignete Wahl der Parameter zum Minimum gemacht wird. i läuft über alle N Meßpunkte. g_i ist ein Gewichtsfaktor, der eine mögliche Abhängigkeit der statistischen Schwankungen der Meßwerte von der Größe der Meßwerte auszugleichen erlaubt.

Da bei der gewählten mathematischen Formulierung von F_i die auftretenden Parameter schon automatisch linear unabhängig voneinander sind, oder es doch durch geschickte Verknüpfungen immer zu erreichen ist, sie nachträglich zu entkoppeln *), können die j_{max} Parameter P_j schrittweise, einzeln nacheinander variiert

*) Es hat z. B. die Größe des A-Faktors eines Termes keinen Einfluß auf den Wert des B-Faktors. Dagegen sind zunächst die Parameter σ_1 und σ_2 in der Gleichung für die Kurvenform stark gekoppelt.

werden.

Dazu werden drei Parametersätze P_j vorgegeben, die sich nur in den Werten für den zu variierenden Parameter P_k unterscheiden:

$$\begin{aligned}(P_{k-}, P_j) &=: (P_k - \Delta P_k, P_j)\\ (P_k, P_j) &=: (P_k, P_j)\\ (P_{k+}, P_j) &=: (P_k + \Delta P_k, P_j)\end{aligned} \qquad (4.4/5)$$

$$j = 1,\ldots k-1,k+1,\ldots,j_{max}.$$

Damit erhält man drei verschiedene Folgen von Funktionswerten F_i und über Gleichung (4.4/4) auch drei Werte für D:

$$\begin{aligned}F_i(P_{k-}, P_j) \qquad & (P_{k-}, D_-)\\ F_i(P_k, P_j) \qquad & (P_k, D)\\ F_i(p_{k+}, P_j) \qquad & (P_{k+}, D_+)\end{aligned} \qquad (4.4/6)$$

Durch die erhaltenen drei Punkte wird eine Parabel gelegt:

$$D = D_k^o + \alpha(P_k - P_k^o)^2 , \qquad (4.4/7)$$

deren Koordinatenwerte (P_k^o, D_k^o) für den Scheitelpunkt gerade den Minimalwert von D ergeben, zu dem der Parametersatz (P_k^o, P_j) führt.

Danach wird dieses Verfahren mit dem Parameter P_{k+1} wiederholt, wobei nun im Satz P_j der gegenüber P_k verbesserte Parameter P_k^o eingesetzt wird. Nach der Variation von $P_{j\ max}$ ist allen P_j ein neuer Wert P_j^o zugewiesen worden. Es schließt sich daran ein zweiter Durchlauf m = 2 an, dem gegebenenfalls ein dritter und weitere folgen.

P_k^o und damit auch D_k^o sind mit einer Unsicherheit dP_k^o bzw. dD_k^o behaftet, die nach bekannten Gesetzen der Fehlerfortpflanzung zu bestimmen sind [Hü 67]:

$$dP_k^o = \sqrt{\frac{D_k^o}{\alpha(N-1)}} , \qquad dD_k^o = \frac{D_k^o}{(N-1)} \qquad (4.4/8)$$

In der Möglichkeit, exakt den Fehler zum verbesserten Parameter angeben zu können, offenbart sich ein entscheidender Vorzug dieses Variationsverfahrens. Einmal wird P_k^o eine für die folgende Variation optimale neue Variationsbreite dP_k^o zugeordnet, zum anderen kann ein Kriterium dafür aufgestellt werden, ob ein Parameter mehrmals hintereinander während eines Durchlaufes zu variieren ist. Offensichtlich ist dann durch weitere Veränderung von P_k keine signifikante Verbesserung von D_k^o mehr zu erwarten und daher auszuschließen, falls

$$|P_k - P_k^o| < \beta \cdot dP_k^o \qquad (\beta < 1) \qquad (4.4/9)$$

Mit anderen Worten: Der Variationsablauf ist gezielt zu steuern, was eine schnelle Konvergenz bedingt.

Die Anpassung der errechneten an die experimentelle Kurve muß dann als ausreichend betrachtet werden, wenn

$$D_k^o(m) - D_k^o(m+1) < \gamma dD_k^o(m) \quad (\gamma < 1) \qquad (4.4/10)$$

geworden ist. *)

Diese skizzierte Methode zur Bestimmung der optimalen Parameterwerte aus der Meßwertkurve kann als Spezialfall des allgemeineren, üblicherweise verwandten "Gauß'schen Variationsverfahrens" angesehen werden. Bei diesem wird über

$$\frac{\partial D}{\partial P_j} = 0 \qquad (4.4/11)$$

der gesamte Parametersatz gleichzeitig variiert und man erhält nach Linearisierung des Gleichungssystems und Stürzen der P_j-Matrix die optimalen Parameter. Man kann leicht zeigen, daß dieses Verfahren dem unseren äquivalent ist, falls alle P_j linear unabhängig voneinander sind.

Die Vorteile unserer Optimalisierungsmethode gegenüber der "Gauß'schen" liegen auf der Hand: Neben einem übersichtlicheren

*) β und γ gestatten, die Abbruchgrenzen der Variation den Gegebenheiten des Experimentes anzupassen und die Genauigkeit der Anpassung nicht sinnlos weit zu treiben.

Programmablauf, der schnell eine Kontrolle über Programmierfehler zuläßt, ist die einfachere Programmiertechnik und der geringere Platzbedarf im Rechner hervorzuheben. Ferner ist die Güte der Konvergenz des Optimalisierungsprozesses sinnvoll nach den Erfordernissen des Experimentes zu steuern, was einen großen Zeitgewinn bedeuten kann. Schließlich ist stets $D_k^o\ (m+1) < D_k^o\ (m)$, so daß auf jeden Fall die P_j^o gegenüber den Ausgangsparametern P_j verbessert sind.

Vorausgesetzt wird allerdings, daß die P_j untereinander nicht korreliert sind. Das trifft nun in Strenge nicht zu. Darauf weist schon die Tatsache hin, daß erst mehrere Durchläufe ($m > 1$) zu einem hinreichend kleinen Wert von D führen, dem eine mittlere Abweichung der errechneten Funktionswerte von den experimentellen von 1...2 % entspricht. Als Konsequenz dieser (notwendig) unvollkommenen Parameterentkopplung ergibt sich, daß jenes Kriterium zu eng gefaßt ist, wonach nur dann eine signifikante Verschlechterung der Anpassung eintritt, wenn für den Parameter P_k ein Wert P_k' fest vorgegeben wird, der außerhalb der errechneten Grenzen $P_k^o \pm dP_k^o$ liegt. Denn bei einer neuen Berechnung mit diesen falschen Grenzen ΔP_k kann unter Umständen die Verschlechterung der Anpassung durch geeignete Variation der $P_j (j \neq k)$ teilweise rückgängig gemacht werden. Anders ausgedrückt: P_k^o kann um einen größeren Betrag als dP_k^o verändert werden, ohne daß die Summe der Abweichungsquadrate auffallend größer wird.

Dieser Fehler kann nun leicht berücksichtigt werden. Dazu werden verschiedene Anpassungen an der gleichen Meßwertkurve durchgeführt, wobei jeweils ein Parameter P_j um $\Delta P_j \simeq 5...10 \cdot dP_j$ falsch vorgegeben und nicht variiert wird. Dabei wird sich P_k um $\Delta P_k^{(j)}$ ändern. Da in Wahrheit aber P_j nur um dP_j falsch ist, ergibt sich als zusätzlicher Fehler zu dP_k der Betrag

$$\delta_k^{(j)} = \left| \frac{dP_j}{\Delta P_j} \Delta P_k^{(j)} \right| \qquad (4.4/12)$$

Weil alle P_j ($j \neq k$) einen Einfluß auf P_k haben, wird der gesamte systematische Fehler im ungünstigsten Falle gerade die Summe aller $\delta_k^{(j)}$ sein:

$$\overline{dP_k} = dP_k + \sum_{j \neq k} \delta_k^{(j)} \qquad (4.4/13)$$

Auf diese Weise sind alle Parameterwerte korrigiert worden. Im übrigen gestattet das Verfahren, bei komplizierten Strukturen unzulässig starke Parameterkopplungen zu erkennen und durch einen verbesserten Ansatz in der Darstellung von $F(\nu)$ auszumerzen.

5 Wahl der untersuchten Spektrallinien

s dem Blickwinkel des Experimentators wie des Theoretikers ist
wünschenswert, die HFS-Aufspaltung a l l e r $3d^9 5g$-Terme zu
stimmen. Jede Beschränkung muß hier ein Nachteil sein. Neben
ner besseren Absicherung der relevanten Parameterdaten können
ter Umständen bei umfangreicherem Zahlenmaterial selbst bei
cht sehr genauen Einzelmessungen charakteristische Abweichungen
ner Meßgröße von einem aus allen Termen gewonnenen Mittelwert
stgestellt oder ausgeschlossen werden. Das Ergebnis erlaubt
nn entweder die Verfeinerung des theoretischen Ansatzes oder
ne größere Intensität und Eindeutigkeit der zu treffenden
hlußfolgerungen.

esem Vorhaben stehen aber sowohl prinzipielle wie praktische
hwierigkeiten entgegen. Die zu erläuternden Widrigkeiten zwin-
n, eine A u s w a h l der 5g-Terme zu treffen, und schränken
e für eine Untersuchung geeigneten Spektrallinien stark ein.

nächst ist von dem unabdingbaren Sachverhalt auszugehen, daß
gen des Anregungsmechanismusses der 5g-Konfiguration die durch
n Dopplereffekt vorgegebene Linienbreite der HFS-Komponenten
n $\delta\nu \cong 60$ mK Halbwertsbreite nicht zu unterschreiten ist. Be-
nken wir ferner, daß es sich bei den 5g-Termen um hochangeregte
stände mit überwiegend großen Drehimpulsquantenzahlen J resp.
= k±1/2 handelt und daß die HFS-Aufspaltung des an einem Über-
ng beteiligten $3d^9 4f$-Termes vergleichbar der eines 5g-Termes
t *), so ergeben sich einschneidende Bedenken hinsichtlich er-
lgversprechender Experimente bei der Mehrzahl der 5g-Terme:

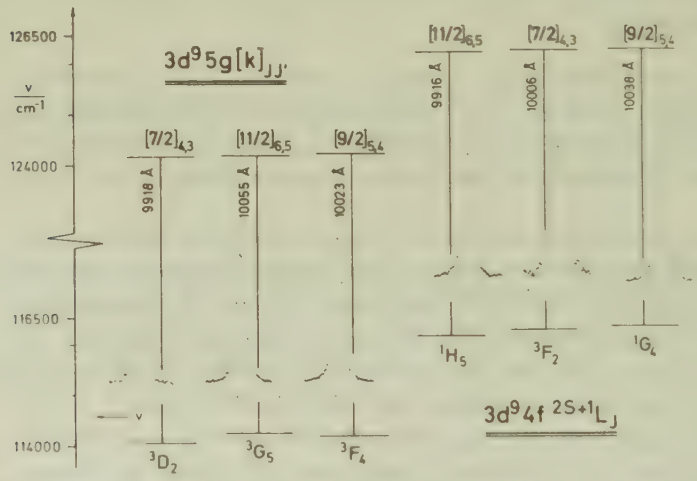
stens ist bei keiner Spektrallinie mit einer Auflösung der HFS
rechnen.

s weiteren überwiegen bei steigendem Drehimpuls J die HFS-Über-
nge mit $\Delta F = 0$ bei $\Delta J = 0$ und $\Delta F = \pm 1$ bei $\Delta J = \pm 1$ die übrigen

---

*) Die HFS-Aufspaltung der 4f-Terme wird ganz analog zu den 5g-Termen fast ausschließlich durch die Wechselwirkung des d-Lochelektrons der $3d^9$-Schale mit dem Kernspin bewirkt, wenn man von der Komplikation durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung bei der 5g-Konfiguration absieht.

erlaubten in der Linienstärke um ein Vielfaches (vgl. dazu Tabelle 11, 12). Da die Aufspaltungsfaktoren des oberen und unteren Termes ähnlich sind, überlagern sich die 4 Hauptkomponenten (entsprechend bei I = 3/2 den 2I + 1 = 4 Orientierungsmöglichkeiten des Kernspins I) weitgehend. Als Folge ergibt das Experiment mehr oder weniger symmetrische, einkomponentige Kurvenprofile; die schwachen Übergänge gehen im Rauschen der Meßapparatur verloren. Einige typische Beispiele dafür, nämlich die HFS der Linien $\lambda\lambda$ = 9916 Å, 9918 Å, 10 006 Å, 10 023 Å, 10 038 Å, 10 055 Å, sind in Figur 14 aufgenommen.



Figur 14: HFS-Profile einiger (nicht ausgewerteter) $3d^9 5g$-$3d^9 4f$ Übergänge

Wegen der hohen Drehimpulsquantenzahlen der beteiligten Terme ergeben sich einkomponentige, fast symmetrische HFS (s. Text).

In diesen Fällen ist eine Auswertung auch mit einem Computer problematisch, selbst wenn die HFS des unteren Termes als bekannt der Analyse zugrunde gelegt wird. Eine einkomponentige, symmetrische Struktur kann nämlich schon durch die Kurvenform und die Schwerpunktslage, also bei uns im allgemeinen durch 3

Parameter vom Rechner wiedergegeben werden. Die absolute Höhe der Kurve wird durch einen physikalisch hier uninteressanten Maßstabsfaktor bestimmt. Somit ist es zweifelhaft, ob überhaupt die zusätzlichen Parameter a_j und ζ_{5g} noch eindeutig festzulegen sind, zumal eben die an sie gekoppelten relativen Intensitäten der HFS-Komponenten als weitere Informationsquelle jetzt nur unempfindlich in Erscheinung treten. Wir müssen also damit rechnen, daß Aufspaltungsfaktoren und Kurvenformparameter nicht mehr voneinander unabhängige Variablen sind.

Ein denkbarer Ausweg aus dieser Schwierigkeit, überzählige, anderweitig ermittelte Parameter für die Analyse fest vorzugeben, führt nur noch zu schwachen Aussagen. Denn da sich die Kurvenform wegen der kristischen Anregungsbedingungen in unkontrollierbarer Weise von einem Versuch zum andern leicht um 10 % ändern kann, müssen die Aufspaltungsfaktoren festgehalten werden. Wird dann eine Übereinstimmung von Experiment und Analyse erzielt, so besagt das Ergebnis nur, daß die gewählten Parameter dem Experiment nicht widersprechen. Über möglicherweise vorhandene systematische Abweichungen, die aufzufinden ja gerade Ziel weitergehenden Bemühens sind, kann keine Entscheidung getroffen werden.

Folglich bieten allein die Terme mit den niedrigsten Drehimpulsen, also die Zustände mit k = 3/2 und 5/2 ($^3D_{1,2}$, $^{1+3}D_{2,3}$, $^{1+3}F_{3,2}$) Aussicht, mit Erfolg wenigstens die Grundzüge in der Theorie der Paaraufspaltung bei der 5g-Konfiguration zu bestätigen. Es ist deshalb zweckmäßig, erste Analysen und informative Untersuchungen an Übergängen zu diesen Termen vorzunehmen.

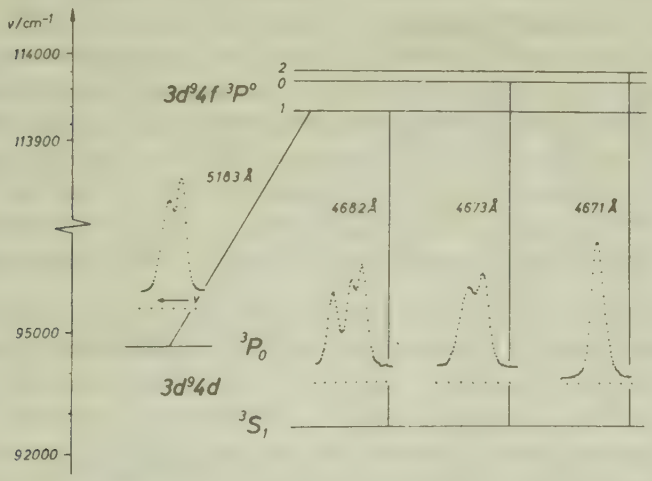
Drittens ist endlich in diesem Zusammenhang anzumerken, daß Übergangsregeln gleich denen für die Stärke der HFS-Komponenten auch für die FS-Spektrallinien gelten. So sind nach den Beobachtungen von Shenstone [Sh 35], die wir bestätigen können, gegenüber den Übergängen mit $\Delta J = 0$ oder gar $\Delta J = 1$ jene $\Delta J = -1$ stark bevorzugt, und unter diesen sind im allgemeinen wiederum gerade die am intensivsten, bei denen Terme mit den höchsten Drehimpulsen beteiligt sind. Dieser Umstand betrifft einmal die als vorteilhaft für eine Untersuchung herausgestellten Übergänge, die nur

mit schlechter Statistik zu registrieren sind. Zum anderen erschwert er die genaue Bestimmung der Paaraufspaltung bei Termen mit hohen Drehimpulsen, weil die Gesamtübergangswahrscheinlichkeiten von HFS-Termen, die auf dem Zustand mit der Quantenzahl $\hat{J} - 1$ aufbauen, gegenüber denen zu $\hat{J}$ immer unbedeutender wird, so daß diese Übergänge sich praktisch einem Nachweis entziehen. Wegen dieser Unterdrückung der Übergänge von F-Termen des einen Paarpartners zum Zustand k wird die oben aufgezeigte Tendenz begünstigt, wonach die Spektrallinien der 5g-Terme mit großem k überwiegend HFS-Bilder mit nur einer "Einzelkomponente" ergeben. Gleichzeitig veranlaßt uns diese Feststellung zu einer weitergehenden Folgerung. Wie wir uns erinnern, ist die Energielage aller F-Terme durch a_j u n d ζ_{5g} bestimmt. Im Prinzip genügt aber daher die Kenntnis der F-Termlage von einem der beiden $\hat{J}$-Niveaus zum Zustand k, um die Parameter zu ermitteln und die Gesamtstruktur von k eindeutig anzugeben. Weil wir jedoch die Unvollkommenheiten der Registrierkurven (unaufgelöste, breite Strukturen, statistische Schwankungen) nicht außer acht lassen dürfen, so machen uns die Gleichungen z. B. der Tabelle 2 in Verbindung mit Figur 4 deutlich, daß beiden Parametern für die Bestimmung der Aufspaltung zumindest im Werteintervall $0 \leq a_j/\zeta_{5g} \leq 1$ unterschiedliches Gewicht zukommt. Die Aufhebung der Entartung in F e i n e s $\hat{J}$-Niveaus wird im wesentlichen durch a_j gesteuert, während ζ_{5g} hier nur über die nichtdiagonalen Elemente der Energiematrix W_{St} modifizierend wirkt und demnach aus den sich langsam ändernden Abweichungen von der Landè-Intervallregel für die F-Terme entnommen werden muß. Dagegen wird ζ_{5g} im angegebenen Wertebereich vor allem aus dem Schwerpunktsabstand b e i d e r zu k gehörenden $\hat{J}$-Niveauaufspaltungen erhalten.

Wir können also schon jetzt voraussagen, daß wir wegen der stark differierenden Gesamtübergangswahrscheinlichkeit von den beiden $\hat{J}$-Niveaus ganz allgemein für a_j genauere Werte als für ζ_{5g} erhalten werden. Aus dem gleichen Grund wird sich ferner die Auswertung der HFS zu hohem Drehimpuls k ungleich schwieriger als die zu niedrigem k gestalten.

Bisher haben wir die günstigen Spektrallinien nur nach den Gegebenheiten der 5g-Terme ausgewählt. Es ist erforderlich, in diese Überlegungen die 4f-Terme einzubeziehen.

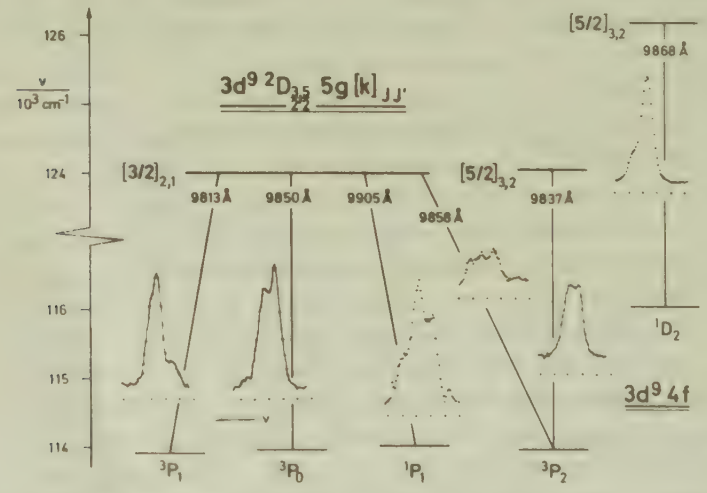
Um die Analyse der unaufgelösten HFS der 5g-4f Übergänge überhaupt erfolgreich durchführen zu können, muß nach allem bisher Gesagten die HFS der 4f-Terme bekannt sein. Leider liegen aber hierzu noch keine Ergebnisse vor, auf die wir uns berufen können. Daher müssen wir uns in gesonderten Versuchen die gewünschte Information aus den Spektrallinien der Übergänge zwischen Termen der $3d^9 4f$- und $3d^9 4d$-Konfiguration beschaffen. Diese Untersuchungen sind mühsam und zeitraubend, da auch über die 4d-Terme noch nichts bekannt ist und die Messungen der HFS es auch hier nicht zulassen, aus einer Linie gleichzeitig die magnetische Dipol- und die elektrostatische Quadrupol-Wechselwirkungskonstante der HFS - die A- und B-Faktoren - b e i d e r Terme zu gewinnen. Viel-



Figur 15: HFS-Profile jener $3d^9 4f$ - $3d^9 4d$ Übergänge, die zur Bestimmung der HFS des 4f $^3P_1$ und $^3P_2$-Termes herangezogen werden.

mehr sind wir gezwungen, zur Deutung der HFS einer Linie die A- und B-Faktoren eines Termes fest vorzugeben. Deshalb müssen wir sukzessive auf die Ergebnisse aus anderen Linien zurückgreifen und über geschickt gewählte Kombination die gesuchten Faktoren an bekannte anschließen. Figur 15 erklärt besser als Worte dieses Vorgehen an Hand der Bestimmung der HFS-Konstanten des $4f\ ^3P_1$ und $4f\ ^3P_2$-Termes. Sie gibt dazu eine Vorstellung von dem Aufwand, dem wir uns unterziehen müssen, um hinreichend sichere und genaue Resultate zu erzielen.

Verschiedene Umstände komplizieren die Aufklärung der HFS der 4f-Terme und veranlassen uns, in dieser Arbeit bei einer Reihe interessanter Terme Abstand von weiteren Forschungen zu nehmen. Es mag genügen, einige Gründe dafür aufzuzählen.



Figur 16: HFS-Profile einiger $3d^9 5g$ - $3d^9 4f$ Übergänge, deren Terme niedrige Drehimpulsquantenzahlen aufweisen

Ausgewertet wurden jene Übergänge, deren HFS als Kurvenzug dargestellt ist. Bei den übrigen Übergängen mußte von einer Auswertung abgesehen werden, weil entweder die Statistik zu schlecht ist oder die HFS der 4f-Terme nicht ermittelt werden konnte.

Die Spektrallinien der Übergänge 4f-4d - die übrigens im Wellenlängengebiet λ = 4250...5750 Å auftreten - sind meist einander so sehr benachbart, daß sie vom Vorzerleger nicht mehr voll getrennt werden können. Damit überlagern sich die HFS gegenseitig. Wichtige Linienkombinationen zur Feststellung des Aufspaltungsbildes eines 4f-Termes scheiden aus. Zumindest sind die HFS-Messungen keine Routineuntersuchungen, sondern erfordern in jedem Einzelfalle aufwendige Justierungen und Kontrollmessungen. Die Übergänge sind außerdem meist in Helium anzuregen, da Neon als Trägergas, obwohl es die Anregung verbessert, in diesem Spektralbereich zahlreiche Linien aufweist, die die Kupferlinien stören.

Natürlich besteht im Prinzip die Möglichkeit, zusätzlich die 4d-4p Übergänge zur Deutung heranzuziehen, zumal wir die 4p-Konfiguration schon in einer früheren Arbeit erforscht haben [Ha 63]. Doch diese Übergänge liegen im Spektralbereich von $\lambda\lambda$ 1900....2400 Å, was eine Ausweitung der apparativen Hilfsmittel notwendig macht. Ferner müßten erst weitere Erfahrungen hinsichtlich des photoelektrischen Nachweises von ultravioletter Strahlung gesammelt werden. Sicher ist überdies, daß die Auswertung erschwert wird durch eine zu erwartende große Linienbreite, die bedingt ist durch Dopplereffekt und Apparatebreite. (Die Interferometerplatten sind mit Aluminium niedriger Reflexion zu verspiegeln.) Ein Erfolg kann jedenfalls nicht garantiert werden.

Schließlich sei noch ein Beispiel angeführt, das die anstehenden Schwierigkeiten augenfällig demonstriert. Es wäre wichtig, aus dem Übergang $5g[\frac{13}{2}]_{7,6}$ - $4f\ ^3H_6$ (λ =9861,4 Å) die Paaraufspaltung des 5g-Termes zu bestimmen, da nach Abschnitt 3.2 die Linienstärke der HFS-Komponenten nach unserer Theorie beim $^3H_6$-Term nicht durch Konfigurationswechselwirkungen gestört sein kann. Die Information über den 4f-Term ist aus dem Übergang $4f\ ^3H_6$ - $4d\ ^3G_5$ zu erhalten. $^3G_5$ müßte an den Übergang $4f\ ^3F_4$ - $4d\ ^3G_5$ angeschlossen werden, wobei allerdings diese Linie für HFS-Messungen schon äußerst schwach ist. Bliebe der Übergang $4d\ ^3G_5$ - $4p\ ^3F_4$, der aber leider nach [Sh 35] mit dem $4p\ ^3D_1$ - $4s\ ^1D_2$ Übergang zusammenfällt. Um die Situation vollends aussichtslos erscheinen zu lassen, liegt neben der Spektrallinie

λ = 9861,4 Å die Linie λ = 9864,2 Å ($5g[\frac{13}{2}]_{7,6}$ - $4f\ ^3H_5$) mit annähernd gleicher Intensität. Trotz der großen Lineardispersion unseres Gitters ist hier bei unseren Messungen nicht zweifelsfrei auszuschließen, daß die Registrierung der HFS der einen Linie nicht durch die der anderen verfälscht ist. Die Überlagerung und Störung der HFS wird noch bei einer ganzen Reihe weiterer Linien wegen der geringen Energieunterschiede in der FS-Termlage bei der 5g-Konfiguration beobachtet. Wir brauchen nicht zu betonen, wie Beimischungen von 10 % die relativen Intensitäten der HFS-Komponenten so stark ändern, daß peinliche Fehlinterpretationen die selbst diese erheblichen Störungen schwierig zu erkennen sind, da ja zunächst unbekannt ist, welche Linienstärken zu erwarten sind.

Wir haben uns deshalb aus allen den aufgezählten Gründen heraus entschlossen, es bei der Auswertung der in Figur16 besonders gekennzeichneten Linien und Terme zu belassen, obwohl die HFS zu sämtlichen 5g-Termen registriert wurden. Es sollte durch diese Beschränkung wenigstens der experimentelle Fehler klein oder doch überschaubar gehalten werden.

5. AUSWERTUNG DER EINZELNEN VERSUCHE

5.1 Auswertung der $3d^9 4f$ - $3d^9 4d$ Übergänge

Die Analyse der HFS jener Linien, die Übergängen zwischen den Konfigurationen $3d^9 4f$ und $3d^9 4d$ zugeordnet sind, wurde unter der Voraussetzung vorgenommen, daß sich die HFS-Termabstände $\Delta E(F)$ - bezogen auf den Schwerpunkt $E_S(J)$ des FS-Termes J - durch folgenden Ansatz wiedergeben lassen:

$$\Delta E(F) = \frac{K}{2} A + \frac{3/4\ K(K+1) - I(I+1)\ J(J+1)}{2I(2I-1)\ J\ (2J-1)}\ B \qquad (5.1/1)$$

mit K = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)

A : magnetischer Aufspaltungsfaktor (Definition s. (3.1/21'))

B : elektrische Quadrupolwechselwirkungskonstante (Definition s. Anhang A(6))

Die Komponentenlagen $\nu_k = \nu(F\text{-}F')$ in der Linie sind die Differenzen der Termabstände $\Delta E(F)$ von jenen HFS-Termen des oberen und unteren FS-Termes, zwischen denen ein Dipolübergang möglich ist:

$$\nu_k = \nu(F\text{-}F') = \Delta E(F)_o - \Delta E(F')_u \qquad (5.1/2)$$

Bei allen Anpassungen sind die Komponenten auf den Schwerpunkt $\nu_S = \nu(J\text{-}J')$ der HFS der Linie bezogen worden, da sich ν_S wegen der unaufgelösten Strukturen recht genau vom Rechner bestimmen läßt. Bei aufgelösten Strukturen ist es u. U. zweckmäßig, alle Rechnungen auf eine freiliegende Hauptkomponente beziehungsweise charakteristische Komponentengruppe zu beziehen.

Einer Erläuterung bedarf die Aufführung des Quadrupolgliedes in Gleichung (5.1/1). Unsere früheren Untersuchungen an den $3d^9 4s$, 4p, 5p Konfigurationen des Kuper II-Spektrums [Ha 63], [EPH 63] legen es zunächst nahe, auch hier die Abweichungen des Kernes von einer Kugelgestalt zu vernachlässigen, also $B \equiv 0$ zu setzen. Um aber unsere Ergebnisse hinsichtlich der A-Faktoren abzusichern, sind alle Anpassungen bei Vorgabe fester B-Werte im Betrag von $|B| = 1 \ldots 5$ mK wiederholt worden. Durch dieses Vorgehen konnte

der Einfluß eines möglichen B-Faktors auf die Größe des A-Faktors festgestellt werden [**]. Es zeigte sich, daß die Mitnahme von B die Analyse - wenn überhaupt - so nur unwesentlich verbessert und dabei eine Änderung des A-Faktors von weniger als 1 % bewirkt. Aus den erzielten mittleren Abweichungen von experimenteller und angepaßter Kurve schließen wir ferner, daß bei allen untersuchten Termen $|B| \leq 2$ mK eine obere Schranke darstellt. Dem entspricht im ungünstigsten Fall eine maximale Verschiebung einer HFS-Komponente von 5 mK gegenüber der Lage bei alleiniger magnetischer Dipolaufspaltung. Im allgemeinen sind die Verschiebungen jedoch erheblich geringer; besonders die stärkeren Komponenten werden fast nicht beeinflußt. Da die Anpassung wegen der großen Linienbreite von $\delta\nu \approx 40$ mK und der Unkenntnis der exakten Kurvenform die Wellenzahldifferenzen der Komponenten sowieso nur auf einige mK genau angibt, besteht keine Möglichkeit, die B-Faktoren zu ermitteln. Ihre Berücksichtigung in der dargelegten Weise findet daher ihren Niederschlag nur in der Fehlerangabe der A-Faktoren.

Eine Berechnung der F-Faktoren muß unterbleiben, da wir die Eigenfunktionen der Zustände nicht kennen. Dennoch möchte man zumindest über eine größenordnungsmäßige Angabe für B von der Theorie her verfügen, die dem Verständnis der geschilderten Sachlage nur dienlich sein kann. Daher führen wir im Anhang 7.12 eine theoretische Abschätzung vor, die im wesentlichen den mit den Experimenten verträglichen Wertebereich von B bestätigt.

Ausgewertet wurden die Übergänge: (vgl. Figur 15)

$3d^9 4f\ {}^3P_1 - 3d^9 4d\ {}^3P_0$, $\lambda = 5183{,}364$ Å

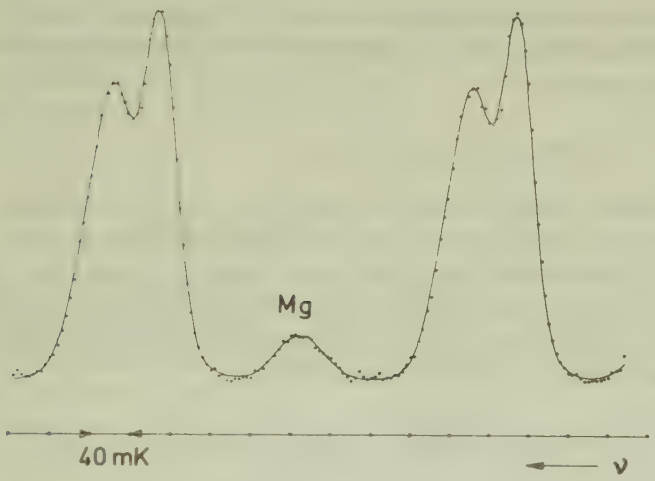
$3d^9 4f\ {}^3P_0 - 3d^9 4d\ {}^3S_1$, $\lambda = 4673{,}555$ Å

$3d^9 4f\ {}^3P_1 - 3d^9 4d\ {}^3S_1$, $\lambda = 4681{,}990$ Å

$3d^9 4f\ {}^3P_2 - 3d^9 4d\ {}^3S_1$, $\lambda = 4671{,}686$ Å

[**] Mit einer Abhängigkeit des A-Faktors vom B-Wert muß bei der Anpassung wegen des Näherungsansatzes für die Kurvenform zunächst gerechnet werden.

Die HFS der Linie $\lambda = 5183$ Å ($4f\ ^3P_1 - 4d\ ^3P_0$) spiegelt unmittelbar die Aufspaltung des oberen $4f^3P_1$-Termes wieder, da der 4d-Term nicht aufspaltet (siehe Figur 17). Wir erwarten also drei Komponenten, ausgehend von den Niveaus mit F = 1/2, 3/2 und 5/2 im Intensitätsverhältnis 1 : 2 : 3. Da die Hauptkomponente die niedrigste Übergangsfrequenz aufweist, liegt umgekehrte Termfolge in der HFS vor, d. h. $A(^3P_1)$ ist negativ.



Figur 17: Die HFS der Linie $\lambda = 5183$ Å
Die ausgezogene Kurve gibt das berechnete HFS-Profil wieder, das an die experimentelle Kurve (Punkte) angepaßt ist.

Es wurden drei Registrierungen mit insgesamt 56 Interferenzordnungen ausgewertet. Die Hohlkathode wurde mit Stromstärken von $I_{HK} = 30$ mA bei unterschiedlichen Helium Drucken von $p_{He} = 2...3{,}5$ Torr betrieben. Der Fabry-Perot war mit dielektrischen Vielfachschichten verspiegelt und auf ein Dispersionsgebiet von $\vartheta = 358{,}577$ bzw. $385{,}743$ mK eingestellt. Während im ersteren Falle die in Figur 17 sichtbare Störlinie gerade zwischen zwei Interferenzordnungen des Kupferüberganges zu liegen

kam, war sie im anderen Fall nahe an die Kupferstruktur herangeschoben. Wir werteten auch diesen Versuch aus, um so in extremer Weise eine Kontrollmöglichkeit nicht nur für die Leistungsfähigkeit des Auswerteverfahrens zu erhalten, sondern um ganz zweifelsfrei den Einfluß der Störlinie auszuschließen.

Bei der Störlinie handelt es sich übrigens um einen Mg-Übergang, der in der Hohlkathode mitangeregt wurde und von der Cu-Linie $\Delta\nu = -884{,}4$ mK $\triangleq \Delta\lambda = 0{,}237_9$ Å entfernt liegt. Es versteht sich, daß für diese Linie eine andere Linienbreite und Form als für die Cu-Komponenten zu wählen war. Gleichfalls mußten Lage und Intensität gesondert bestimmt werden. Die Halbwertsbreite ergab sich zu

$$\delta\nu(\mathrm{Mg}) = (63{,}6 \pm 2)\ \mathrm{mK},$$

was überraschend genau mit dem Ergebnis aus einer naiven Überschlagsrechnung für die Breite von Dopplerlinien zweier verschiedener Elemente übereinstimmt, wobei lediglich auf die Linienbreite der Kupferkomponenten zurückgegriffen wird und die sicherlich unterschiedlichen Anregungsbedingungen und Verbreiterungsursachen nicht berücksichtigt sind:

$$\delta\nu(\mathrm{Mg}) = \sqrt{\frac{M(\mathrm{Cu})}{M(\mathrm{Mg})}} \cdot \delta\nu(\mathrm{Cu}) = 1{,}62 \times 40{,}0\ \mathrm{mK}$$

$$= (64{,}8 \pm 0{,}7)\mathrm{mK}.$$

Zunächst wurde bei der Analyse nicht in Rechnung gestellt, daß Kupfer natürlicher Zusammensetzung aus zwei Isotopen besteht, Cu-63 (Häufigkeit 69,09 %) und Cu-65 (30,91 %). Dementsprechend treten in Wahrheit sechs Komponenten auf, die durch Isotopieverschiebungs-Effekte und eine stärkere Aufspaltung von Cu-65 auf Grund differierender Kerndipolmomente μ_I gegeneinander verschoben sind ($\mu_I(65)/\mu_I(63) = 1{,}0711$; [Po 48]). Ohne diese Unterscheidung haben wir nur einen "mittleren" A-Faktor bestimmt. Es war zu prüfen, ob bei den vorliegenden unaufgelösten Strukturen diese feinen Differenzen noch zu ermitteln waren.

Wir können abschätzen, um welchen Betrag ΔA der mittlere A-Faktor A(63/65) gegenüber A(63) in unserem Fall zu groß sein muß:

$$\frac{\Delta A}{A(63)} = \frac{A(63/65) - A(63)}{A(63)} \qquad (5.1/3)$$

$$= \frac{0{,}31\ A(63)\ (1{,}07 - 1)}{(A(63)} = 2{,}17 \times 10^{-2}$$

Diese Abweichung vom wahren A(63) konnte bei allen Versuchen in exzellenter Weise bestätigt werden, indem die Mehraufspaltung und die relative Häufigkeit von Cu-65 bei der Analyse fest vorgegeben wurden.

T a b e l l e 13

Gemessene und berechnete relative Abweichung ΔA des aus einem Isotopengemisch natürlicher Zusammensetzung von Cu-65 und Cu-63 bestimmten "mittleren" A-Faktors gegenüber seinem Wert für Cu-63. ($A = A(4f\ ^3P_1)$)

Versuchs-Nr.	$\frac{\vartheta}{mK}$	$\frac{\Delta A}{A(63)}$ exper.	$\frac{\Delta A}{A(63)}$ theor.
Cu5g 37	385,7	$+ 2{,}12 \times 10^{-2}$	
Cu5g 38	358,5	$+ 2{,}31 \times 10^{-2}$	$+ 2{,}17 \times 10^{-2}$
Cu5g 39	358,5	$+ 2{,}51 \times 10^{-2}$	

Dagegen bleibt die Größe der Isotopieverschiebung (IsV) völlig unbestimmt. Die Ergebnisse schwanken bei freier Variation je nach dem Wert der Anfangsparameter zwischen $\Delta\nu$(IsV)= -2... +7 mK, wobei der statistische Fehler meist größer als der Zahlenwert selbst ist. Offensichtlich sind hier die Genauigkeitsgrenzen unserer Auswertung erreicht. Sie sind darin gegeben, daß sich

wegen der breiten, verwaschenen Strukturen dieKurvenformparameter mit unserem unvollkommenen Ansatz nur noch relativ unsicher festlegen lassen, so die Halbwertsbreite auf 1...2 mK genau. Und so lassen sich die Schwankungen der IsV-Ergebnisse, wie eingehende Versuche zeigen, auch ausschließlich auf leichte Abänderungen der Formparameter zurückführen.

Natürlich haben wir die Anpassungen bei Eingabe fester Werte für $\Delta\nu$(IsV) wiederholt. Danach treten erst oberhalb $|\Delta\nu(IsV)| >$ 6 mK spürbare systematische Abweichungen zwischen experimenteller und berechneter Kurve auf. Der Einfluß der IsV auf die Güte der Anpassung ist im Bereich $-5{,}0 \leq \Delta\nu(IsV) \leq +5{,}5$ gering, die Rückwirkung auf den A-Faktor sogar völlig vernachlässigbar. Bei Gefahr der Überbewertung des Aussagewertes unserer Ergebnisse scheint eine IsV von

$$\Delta\nu(IsV) = +3 \ldots 4{,}5 \text{ mK} \quad (\lambda = 5813 \text{ Å})$$

die Experimente am besten wiederzugeben.

Wir sind in der glücklichen Lage, diese Angabe zu kontrollieren, da wir recht genau die IsV-Effekte im Kupfer II-Spektrum kennen (s. [EFH 63], [Ha 63]). Danach spielen nur noch massenabhängige Effekte bei den hier zu untersuchenden Übergängen eine Rolle, von denen dazu noch der "spezifische Effekt" oder "Kopplungseffekt" (KE) bei beiden Termen ungefähr gleichgroß sein sollte und damit in der Linie nicht beobachtbar ist. Der verbleibende "Normale Effekt" (NE)(Bohr'scher Mitbewegungseffekt) läßt sich präzise berechnen und ergibt für die 4f - 4d Übergänge im vorliegenden Wellenlängenbereich

$$\Delta\nu(IsV) = \Delta\nu(NE) = +5{,}1 \ldots 5{,}4 \text{ mK}.$$

Die Übereinstimmung mit dem aus den Anpassungen herausinterpretierten Wert sehen wir als befriedigend an.

Wir wollen noch erwähnen, daß bei Untersuchungen zur IsV sehr sorgfältig darauf zu achten ist, Korrelationen einzelner Parameter mit der Größe der IsV zu unterdrücken. Sind z. B. die

Komponenten des einen Isotopen alleine durch den festen Betrag der IsV mit den entsprechenden Komponenten des anderen Isotopes verknüpft, die ihrerseits auf eine charakteristische Komponente oder, wie bei uns, auf ihren gemeinsamen Schwerpunkt $\nu_S = \nu_S(63)$ bezogen sind, so kann durch Variation dieses Bezugspunktes ein gewisser Betrag der IsV kompensiert werden, ohne daß im ganzen die Anpassung verschlechtert wird. Deshalb haben wir den Gesamtschwerpunkt $\nu_S(G)$ der Linie, der ja recht genau unabhängig von Aufspaltung und IsV zu bestimmen ist, mit der IsV verkoppelt. Zu der Bedingung

$$\nu_S(65) = \nu_S(63) + \Delta\nu(IsV) \qquad (5.1/4)$$

tritt als weitere Zwangsbedingung

$$\nu_S(63) = \nu_S(G) - \frac{\Delta\nu(IsV) \times P(65)}{P(63) + P(65)}, \qquad (5.1/5)$$

wo P(A) die relative Häufigkeit des betreffenden Isotopes angibt. (Es ist P(63) = 1 gesetzt.)

Testanpassungen nur mit (5.1/4) zeigen nun in der Tat eine starke Abhängigkeit der Lage des Bezugspunktes von der IsV, während solche mit der zusätzlichen Bedingung (5.1/5) stets unabhängig von der Größe der IsV einen konstanten Wert für $\nu_S(G)$ ergeben. Durch diese Verknüpfung war es überhaupt erst möglich, Grenzen für zulässige IsV-Werte aus der Güte der Anpassungen abzulesen.

Für den A-Faktor des 4f $^3P_1$-Termes erhalten wir als gewichteten Mittelwert

$$A(4f\ ^3P_1) = (-16{,}92 \pm 0{,}09)\ \text{mK (für Cu-63)}.$$

Die Fehlerangabe ist aus den statistischen Fehlern dP_j der Einzelmessungen, die sie das Rechenprogramm liegert, nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz berechnet worden.

Wegen der stark unaufgelösten Strukturen mußte die Eindeutigkeit der gefundenen Lösung bei allen Anpassungen überprüft werden. Dazu wurde nach dem oben Gesagten jede Anpassung mehrfach durch-

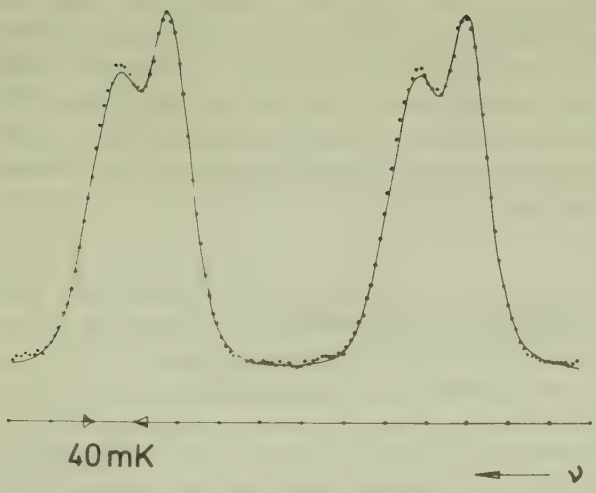
geführt, wobei je ein Parameter P_j um den Betrag $\Delta P_j = 10 \times dP_j$ falsch vorgegeben und nicht variiert wurde. Es war mit diesen Parametersätzen nicht möglich, gleich gute Anpassungen zu konstruieren. Die so gewonnenen Anpassungen zeigten große systematische Abweichungen. Die Verschlechterung konnte also nicht durch Veränderung der anderen Parameter P_k um $\Delta P_k^{(j)}$ rückgängig gemacht werden. Wesentlich ist ferner, daß die $\Delta P_k^{(j)}$ meist in der Größenordnung der dP_k lagen.

Bei der eigentlichen Anpassung werden alle P_j mit einem Fehler dP_j bestimmt. Diese Unsicherheit muß sich auf den Parameter P_k auswirken, der dadurch zusätzlich zu seinem angegebenen Fehler noch um einen weiteren Betrag D_k falsch sein kann (s. Abschn. 4.4). Wenden wir diese Überlegungen auf die Ermittlung des A-Faktors an, so ist danach der statistische Fehler nur um 0,03 mK zu vergrößern. Jedoch ist in dieser Angabe noch nicht die relativ starke Abhängigkeit des A-Faktors von einem möglichen B-Faktor enthalten, wonach sich der Betrag von A um $\Delta A = 0{,}2 \times \Delta B$ bei fest vorgelegten Werten für B gegenüber dem Fall B = 0 erhöht. Diese Systematik zwingt, als Endergebnis anzugeben:

$$A(4f\ ^3P_1) = (-\ 16{,}92 \pm 0{,}23)\ \text{mK} \qquad \text{(für Cu-63)}$$

Die Fehlerangabe schließt alle Werte aus jenen Anpassungen ein, deren mittlere Abweichung von der experimentellen Kurve um mindestens bis zu 25 % von dem jeweils besten Ergebnis der drei Registrierungen abweicht.

Die HFS des Überganges $4f\ ^3P_0 - 4d\ ^3S_1$, $\lambda = 4673$ Å ist vergleichbar unkompliziert der vorhergehenden. Da auch hier die Hauptkomponente die niedrigste Wellenzahl aufweist (s. Figur 18), der aufspaltende Term aber jetzt der energetisch tiefere ist, erwarten wir einen positiven A-Faktor. Sein Wert sollte nicht merklich vom Betrag für $A(4f\ ^3P_1)$ abweichen, wie sich aus dem Vergleich der Gesamtaufspaltung beider Linien abschätzen läßt. Die Auflösung ist bei ungefähr gleichen Anregungsbedingungen etwas schlechter (Halbwertsbreite $\delta\nu$ = 45 mK), was auf das verminderte Reflexionsvermögen des Interferometers zurückzuführen ist, da wir ca. 500 Å vom Verspiegelungsoptimum entfernt registrieren mußten.



igur 18: Die HFS der Linie λ = 4673 Å
ie ausgezogene Kurve zeigt die berechnete HFS, die an die eßwerte (Punkte) angepaßt ist.

ei der Aufnahme der HFS war die Gefahr der Verfälschung durch remdlinien (Cu, Ne) besonders groß. Einmal mußte Sorge getragen erden, die benachbarte Kupferlinie λ = 4671 Å durch sehr genau ustierte Spalte des Spektralapparates auszublenden. Dabei durfte ie HFS selbst nicht beschnitten werden. Diese Fehlerquelle konnte urch Kontrollmessungen ausgeschlossen werden, wobei der Austrittsspalt um ungefähr 1/4 ... 1/2 Spaltbreite nach beiden Seiten verschoben wurde, ohne daß sich die Intensitätsverhältnisse der HFS nderten. Gleichzeitig war vor und nach jedem Versuch das FS-Spektrum auf das Auftreten von Neonlinien zu überprüfen, die als Verunreinigungen des Heliums mitangeregt wurden. Durch Ausheizen der it Aktivkohle beschickten Kühlfalle vor jedem Versuch und sorgältiges Evakuieren der Vakuumapparatur konnte diese Störursache nterdrückt werden. Wir sind sicher, daß die ausgewerteten 30 nterferenzordnungen nicht verfälscht sind.

Die Auswertung bezüglich des A-Faktors ergab die gleichen Besonderheiten, wie sie oben angeführt sind. So finden wir für den mittleren A-Faktor wieder einen um 2,2 % größeren Wert als für A(Cu-63). Fest eingegebene B-Faktoren bewirken ebenfalls hier eine Änderung von A um $\Delta A = -0{,}2 \times \Delta B$. Dagegen ist der Einfluß der übrigen Parameter (Linienschwerpunkt, IsV, Kurvenparameter) vernachlässigbar.

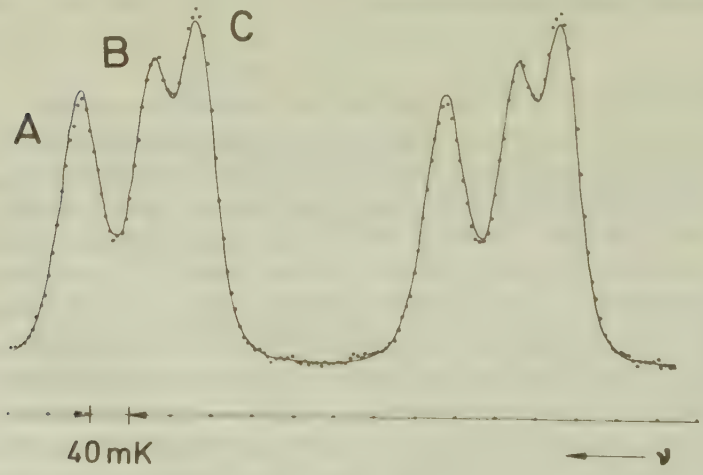
Wir erhalten:

$$A(4d\ ^3S_1) = (17{,}86 \pm 0{,}26)\,\text{mK}$$

(λ = 4673 Å; Cu-63)

Der Fehler ist der doppelte statistische der Anpassung.

Die HFS des Überganges $4f\ ^3P_1 - 4d\ ^3S_1$, λ = 4682 Å bietet uns die Möglichkeit, die oben unabhängig voneinander gewonnenen A-Faktoren beider Terme zu überprüfen und auf eventuell nicht erkannte systematische Fehler zu testen.



Figur 19: Die HFS der Linie λ = 4682 Å

Die Punkte geben die Meßwertkurve an, an die die berechnete HFS (ausgezogener Linienzug) angepaßt ist.

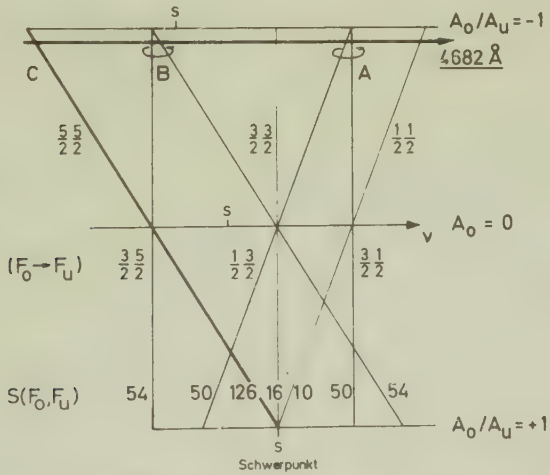
Die Meßwertkurve in Figur 19 läßt eine unaufgelöste dreikomponentige Struktur erkennen; die Intensitäten I der drei Gruppen A, B und C verhalten sich wie

$$I(A) : I(B) : I(C) = 4,7 : 5,4 : 6,2,$$

während man für die Abstandsverhältnisse

$$(AB) : (AC) = 2,6 : 4,15$$

abliest. Das Zustandekommen dieser Struktur klärt am besten ein Fisher-Goudsmit-Diagramm auf, wie es in Figur 20 für den J = 1 → J' = 1 Übergang gezeichnet ist (vgl. [Ko 56, Seite 85]). Ausgehend von der Aufspaltung des unteren Termes gibt diese Darstellung alle HFS wieder, die für A-Faktoren A_o des oberen Termes zwischen $-A_u \leq A_o \leq A_u$ möglich sind. Man übersieht sofort, daß danach das experimentelle Aufspaltungsbild nur durch ein Verhältnis $A_o/A_u = -0,8 \ldots -1$ zu deuten ist. Die drei-



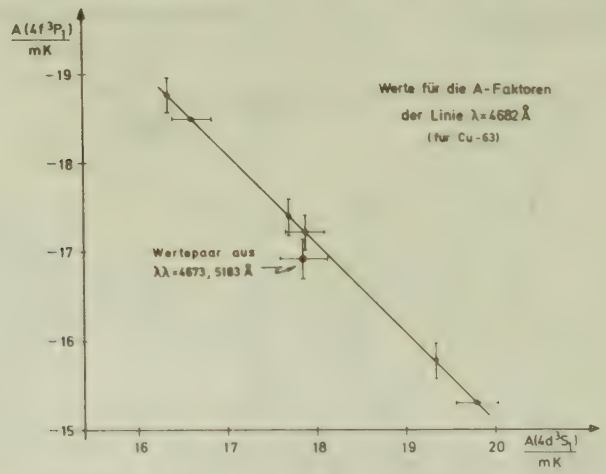
Figur 20: FISHER-GOUDSMIT-Diagramm für den Übergang $4f\ ^3P_1 - 4d\ ^3S_1$, $\lambda = 4682$ Å, zur Deutung der experimentellen HFS und Vorzeichenfestlegung der A-Faktoren. ($A_o = A(^3P_1)$; $A_u = A(^3S_1)$)

komponentige Struktur, die man für $A_o = 0$ erhält, weicht dagegen davon sowohl hinsichtlich der Intensitätsverhältnisse von 1 : 2 : 3 als auch im Gruppenabstand (AB) : (AC) = 3 : 8 kraß ab. Neben der Bedingung, daß die A-Faktoren unterschiedliches Vorzeichen besitzen müssen, können wir eindeutig festlegen, daß A_o negativ ist. Im anderen Falle würde sich die ν-Richtung umkehren im Widerspruch zum Experiment. Soweit bestätigt also die HFS die früher gefundenen Ergebnisse.

Die Anpassung, bei der beide A-Faktoren variiert wurden, liefert

$$A(4f\ ^3P_1) = -17{,}22\ (20)\ \text{mK}$$
$$A(4d\ ^3S_1) = \ \ 17{,}88\ (22)\ \text{mK}.$$

Die Übereinstimmung dieser Werte mit unseren früheren Angaben ist innerhalb der Fehlergrenzen gerade noch annehmbar, zumal



Figur 21: Abhängigkeit der A-Faktoren in der HFS von $\lambda = 4682$ Å

Neben dem Ergebnis, das bei Variation beider A-Faktoren gewonnen wurde, sind jene Werte mit ihren einfachen statistischen Fehlern aufgeführt, die die Anpassung bei Variation nur eines A-Faktors unter sonst gleichen Verhältnissen ergab. Miteingezeichnet ist das Wertepaar, das aus den Übergängen $\lambda\lambda = 5183, 4673$ Å unabhängig voneinander erhalten wurde.

obige Fehlerangabe nicht die systematischen Fehler der Anpassung einschließt. Jedoch müssen wir etwas überrascht feststellen, daß bei Vorgabe eines freien Wertes für einen A-Faktor innerhalb weiter Grenzen der andere sich streng proportional wie $|dA_o| = -1 \times dA_u$ verändert. In Figur 21 ist diese Situation herausgestellt.

Auch dieses Resultat kann einfach mit dem FISHER-GOUDSMIT-Diagramm interpretiert und bei Berücksichtigung der experimentellen Gegebenheiten vorausgesagt werden. Dazu wählen wir gegenüber Figur 20 nur eine andere Darstellungsform, die uns besonders prägnant dieses Verhalten begründet und zudem den Vorteil hat, den interessanten Bereich $-1 \leq |A_o|/A_u \leq 1$ voll einzuschließen. Das Diagramm in Figur 22 ist charakterisiert durch die Bedingungen:

$$\Delta E_o - \Delta E_u = \frac{-A_o}{2} K_o - \frac{A_u}{2} K_u \quad \text{(vgl. Gl. (5.1/1)} \tag{5.1/6}$$

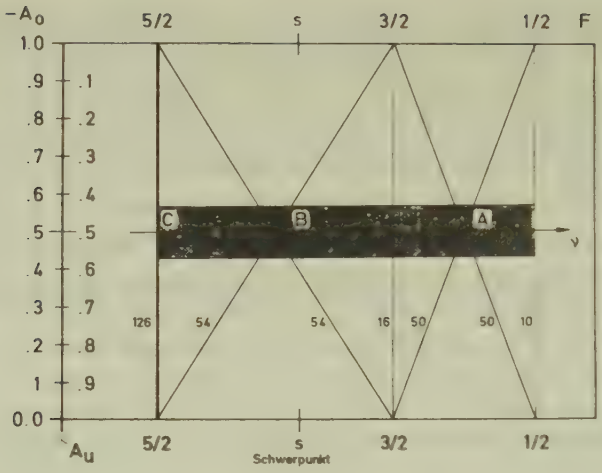
Setzen wir $-A_o = c_1 \times (-a)$; $A_u = c_2 \times a = (1 - c_1) \times a$

mit $c_1 + c_2 = 1$,

so gilt:

$$\Delta E_o - \Delta E_u = -c_1 a \frac{K_o}{2} - (1 - c_1) a \frac{K_u}{2} \tag{5.1/7}$$

Trägt man bei dem Ordinatenwert $c_1 = 1$ auf einer Parallelen zur Abszisse die HFS-Aufspaltung des oberen FS-Termes und bei $c_1 = 0$ die des unteren mit demselben (willkürlichen) Aufspaltungsfaktor $|a|$ auf, und verbindet die erlaubten Übergänge $F_o - F_u$, so stellt jeder Schnitt parallel zur Abszisse eine mögliche HFS dar. Man erhält eine völlig symmetrische Figur, bei der die experimentelle HFS ungefähr im schraffierten Bereich einzuordnen ist, der etwa einer halben Linienbreite entspricht. Da bei der Anpassung der Rechner sich besonders an den Abständen und Intensitäten der drei Komponentengruppen orientiert, wird deutlich, daß ein festvorgegebener zu kleiner Wert für den einen A-Faktor notwendig als Ergebnis einen zu großen Betrag für den anderen zur Folge hat. Davon wird die Güte der Anpassung fast nicht beeinflußt, wie es auch gefunden wurde. Allerdings können wir erwarten, daß



Figur 22: FISHER-GOUDSMIT-Diagramm zur Begründung der Abhängigkeit eines A-Faktors vom anderen in der HFS von λ = 4682 Å (Erläuterungen im Text).

die Summe der Beträge von A eine Konstante sein muß.

Auf Grund dieser Überlegungen haben wir 12 Anpasangen durchgeführt, wobei je ein A-Faktor nicht variiert wurde und zusätzlich noch für die IsV und die B-Faktoren unterschiedliche Werte vorgelegt wurden. Stets ergab sich

$$|A(4f\ ^3P_1)| + A(4d\ ^3S_1) = 35{,}10\ (12)\ mK$$

Auf dieses Ergebnis, von dem wir annehmen, daß es weitgehend frei vom systematischen Fehler der Wahl der B-Faktoren ist, haben wir zur Bestimmung der A-Faktoren beider Terme zurückgegriffen. Von dem Summenwert wurde jeweils einer der früher bestimmten A-Werte abgezogen und sodann dieser Betrag mit dem anderen A-Wert gemittelt.

Wir erhalten als Bestwert, mit dem wir unsere späteren Untersuchungen vornehmen, aus den Linien $\lambda\lambda$ = 4673 Å, 4682 Å, 5183 Å:

$$A(4f\ ^3P_1) = (-\ 17{,}01 \pm 0{,}22)\ mK$$
$$A(4d\ ^3S_1) = (+\ 17{,}97 \pm 0{,}24)\ mK$$

(Angaben für Cu-63)

ur Bestimmung der HFS des Überganges $4f\ ^3P_2 - 4d\ ^3S_1$, $\lambda = 4670$ Å, urden drei Registrierungen mit insgesamt 40 Interferenzordnungen usgewertet. Die Versuchsbedingungen waren analog zu den bisher eschriebenen. Die Stromstärke I_{HK} wurde variiert, so daß bei I_{HK} = 20, 25 und 30 mA Halbwertsbreiten $\delta\nu$ von 39,8, 43,8 und 6,6 mK erreicht wurden. Das Dispersionsgebiet ϑ betrug 286,27 zw. 358,90 mK.

ei der digitalen Auswertung der Überlagerung wurde $A(^3S_1)$ genauso ie die IsV und die B-Faktoren fest vorgegeben. Damit gelang es, $(^3P_2)$ aus der unaufgelösten, fast symmetrischen HFS, die in igur 23 wiedergegeben ist, hinreichend genau zu bestimmen *). ie folgende Übersicht in Tabelle 14 bringt eine Zusammenfassung er Ergebnisse aus den Versuchen.

T a b e l l e 14

ufspaltungsfaktor des $4f\ ^3P_2$-Terms für Cu-63 aus $\lambda = 4671$ Å

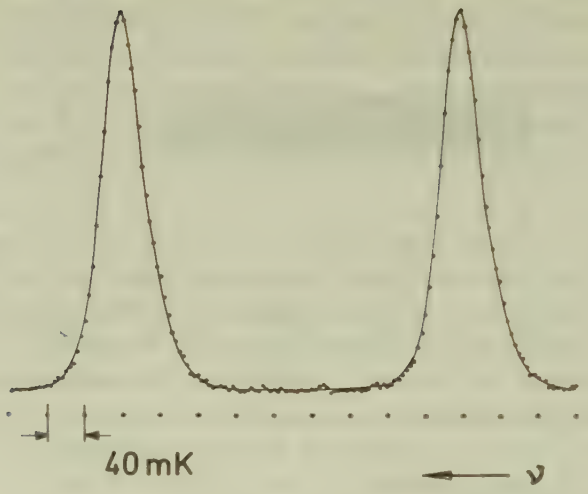
Versuch Nr.	$\frac{\vartheta}{mK}$	$\frac{\delta\nu}{mK}$	$\frac{A(4f\ ^3P_2)}{mK}$	$\frac{A(4d\ ^3S_1)}{mK}$
Cu5g 43a	358,9	43,8	11,10 (20)	
Cu5g 43b		39,8	10,99 (14)	17,97
Cu5g 46	286,3	46,6	11,46 (27)	(fest)

(Die Fehlerangabe berücksichtigt nur den statistischen Fehler der Anpassung.)

ls gewogenes Mittel der Werte aus den Einzelmessungen ergibt ich

$$A(4f\ ^3P_2) = (11{,}11 \pm 0{,}25)\ mK$$
(für Cu-63)

*) Ein Versuch, neben A (^3P) gleichzeitig auch $A(^3S)$ zu bestimmen, ergab den zu ungenauen Wert $A(^3S)$ = 17,4 (9) mK.



Figur 23: Die HFS der Linie λ = 4671 Å

Die Punkte geben die Meßwertkurve an, an die die berechnete HFS (ausgezogener Linienzug) angepaßt ist.

Dabei ist zum mittleren quadratischen Fehler von 0,15 mK noch eine systematische Abweichung addiert, die zu 0,10 mK abgeschätzt wurde und die vor allem die Beeinflussung von A ($^5P_2$) durch Kurvenform und Schwerpunktslage zum Ausdruck bringt. Die Fehlerangabe schließt sämtliche Werte für A($^5P_2$) ein, die wir erhalten, falls A($^5S_1$) um 5 % falsch gewählt wird.

5.2 Auswertung der $3d^9 5g$ - $3d^9 4f$ Übergänge

Die in Abschnitt 4.5 dargelegten Gründe waren bestimmend dafür, nur die Übergänge

$$3d^9\ {}^2D_{5/2}\ 5g[3/2]_{2,1} - 3d^9 4f\ {}^3P_o,\quad \lambda = 9850{,}58\ \text{Å}$$
$$[3/2]_{2,1} - {}^3P_1,\quad \lambda = 9813{,}35\ \text{Å}$$
$$[5/2]_{3,2} - {}^3P_2,\quad \lambda = 9837{,}94\ \text{Å}$$

auszuwerten (vgl. Figur 16). Zur Bestimmung der beiden Kopplungsparameter der $3d^9 5g$-Konfiguration, dem Einelektronen-Aufspaltungsfaktor $a_{5/2}(3d)$ des d-Lochelektrons und der Spin-Bahn-Konstante ζ_{5g} des 5g-Elektrons, sind insgesamt 37 Interferenzordnungen herangezogen worden. Das Dispersionsgebiet ϑ des Interferometers betrug bei allen Versuchen ϑ = 501,25 mK. Da die experimentellen Bedingungen praktisch stets die gleichen waren und ferner die verschiedenen Registrierungen es nicht erforderten, das Auswerteverfahren abzuwandeln, wollen wir die HFS der drei Linien gleichzeitig diskutieren.

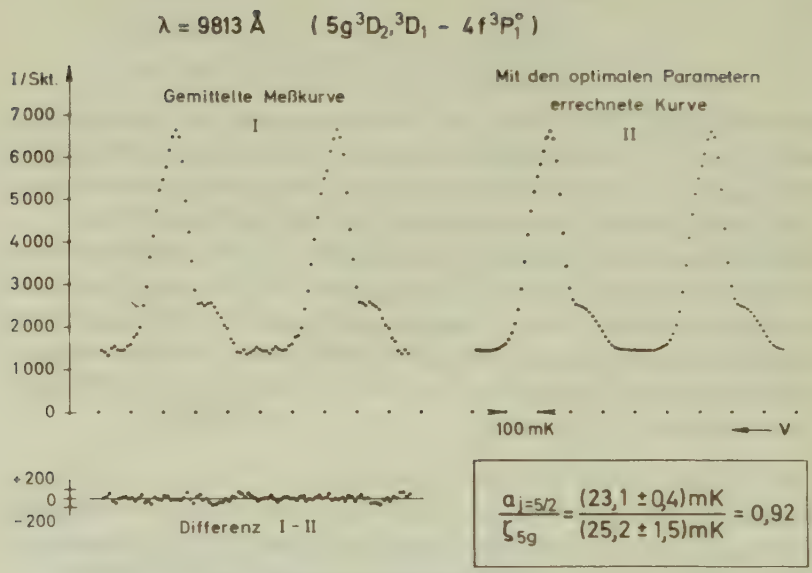
Die HFS der Übergänge sind den Figuren 24, 25, 26 zu entnehmen. Gemeinsam ist allen die geringe Auflösung, wozu bei λ = 9850 Å noch eine besonders schlechte Statistik kommt. Die Linienbreite ist hier mit $\delta\nu$= 75 mK bei weitem am größten; bei λ = 9813 Å beträgt sie $\delta\nu$ = 57 mK.

Zur Auswertung ist grundsätzlich zu sagen, daß die Komponentenlagen ν_k nach den Gleichungen der Tabellen 5 und 6, Abschnitt 3.13, für die HFS der 5g-Terme zusammen mit den in Abschn. 5.1 ermittelten Aufspaltungsverhältnissen für die 4f-Terme im Rechner programmiert wurden:

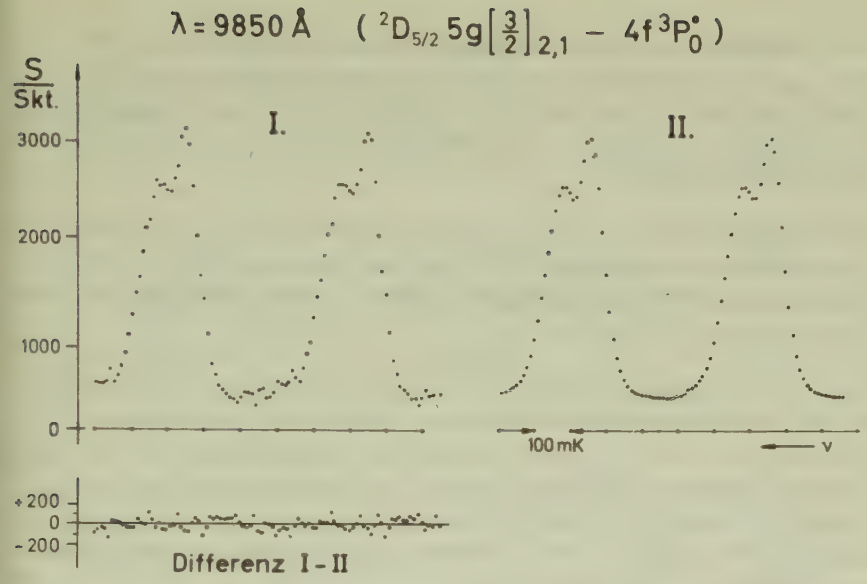
$$\nu_k = \nu_k\ (a_j,\ \zeta_{5g},\ A(4f)).$$

Analog dazu sind die Linienstärken S_k gemäß den Tabellen 10, 11, 12, Abschnitt 3.2, für die entsprechenden Übergänge eingegeben. Da immer die ν_k auf den Schwerpunkt ν_S der Linie bezogen sind, ergab sich:

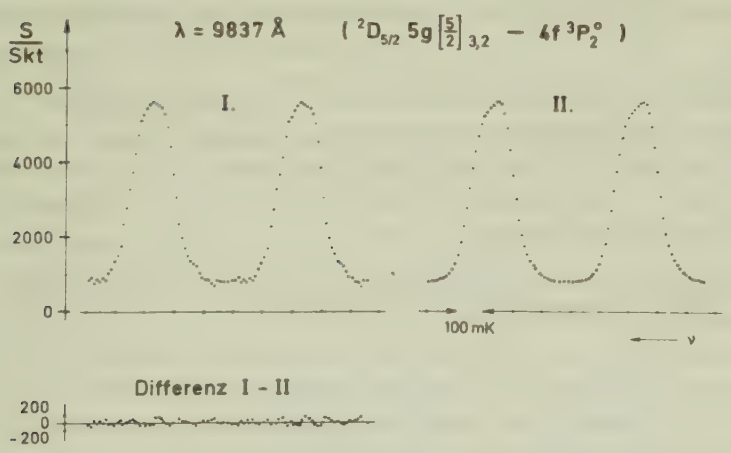
$$\nu_S = \nu_S\ (\zeta_{5g})$$



Figur 24: Vergleich der Meßwertkurve (I) der HFS des Überganges $^{2}D_{5/2}$ 5g $[3/2]_{2,1}$ - 4f $^{3}P_{1}$, λ = 9813 Å, mit der ihr optimal angepaßten, errechneten Kurve (II). Die Unterschiede in beiden Kurven sind im gleichen Maßstab dargestellt.



Figur 25: Die HFS der Linie λ = 9850 Å. (vgl. die Legende zu Fig. 24)



Figur 26: Die HFS der Linie λ = 9837 Å. (vgl. die Legende zu Fig. 24)

Die zumeist nur schwache Abhängigkeit des Linienschwerpunktes von ζ_{5g} ist zu erwarten, da wir ja gerade die Größe von ζ für die Stärke der F-F Störung in der HFS der 5g-Terme verantwortlich machen, und somit ζ die Abweichungen von der Intervallregel der F-Terme bewirkt.

Ein B-Faktor wurde in keinem Falle berücksichtigt. Wegen der schlechten Auflösung waren die Güte der Anpassung und vor allem die Ergebnisse für die Parameter weit innerhalb ihrer Fehler identisch für $0 \leq |B|/mK \leq 3$.

Gleichfalls wurde zwischen Cu-63 und Cu-65 nicht unterschieden, da der früher bestimmte Einfluß der Mehraufspaltung von Cu-65 auf die Größe von a_j kleiner als dessen statistischer Fehler nach dem Anpassungsprogramm ist. Hinzu kommt, daß die IsV hier völlig vernachlässigbar ist, wenn man wieder voraussetzt, daß nur der Normale Effekt zur IsV einen Beitrag liefern kann. Dieser beträgt jetzt (λ = 9800 Å) aber nur

$$\Delta\nu(\mathrm{IsV}) \approx \Delta\nu(\mathrm{NE}) = 2{,}4\ \mathrm{mK}.$$

Daher legten wir für den A-Faktor des unteren 4f-Termes den mittleren Wert A(4f) = A(63/65) = 1,02 × A(63) fest der Analyse zugrunde. A(63) steht dabei für die in Abschn. 5.1 angegebenen Werte.

In Tabelle 15 sind die aus allen Registrierungen auf diese Art erhaltenen Ergebnisse für a_j zusammengestellt. Spalte 4 bringt die Ergebnisse der Einzelmessungen mit ihren statistischen Fehlern, Spalte 5 die gewogenen Mittel aus den drei Übergängen samt ihrer Standardabweichung.

Alle Anpassungen sind auf ihre Eindeutigkeit überprüft worden. Abgesehen von A(4f) ist der Einfluß aller übrigen Parameter P_j, einschließlich von ζ_{5g}, auf a_j im Verhältnis zu dessen statistischem Fehler gering. Vor allem ist er derart, daß Veränderungen um $\Delta P_j \approx 5 \ldots 10 \times dP_j$ nicht mehr kompensiert werden können durch eine Änderung der übrigen P_k um $\Delta P_k^{(j)} > dP_k$.

Tabelle 15

Messungen des Einelektronen-Aufspaltungsfaktors $a_{5/2}$ (3d) der $3d^9 5g$-Konfiguration an Übergängen $3d^9 5g - 3d^9 4f$.

1	2	3	4	5	6	
V	$\frac{\lambda}{\text{Å}}$	$\frac{A(4f)}{mK}$	$\frac{a_j}{mK}$	Mittelwert	$\frac{D}{mK}$	$\frac{a_j(\lambda)}{mK}$
2			22,7(5)			
3	9813	- 17,35	$23,3_5(3)$	$23,1(2_4)$	$0,1_8$	$23,1 \pm 0,4$
2/3			$22,9_5(3)$			
4a			25,1(1,5)			
	9837	11,33		25,0(1,1)	0,9	$25,0 \pm 2,0$
4b			24,9(1,5)			
6a			24,0(4)			
6b	9850	0	$22,8_5(6)$	23,4(3)	0,2	$23,4 \pm 0,5$
6c			22,9 (7)			
6			23,5 (3)			

Erklärung der verwendeten Abkürzungen:

V = Versuchsnummer der Serie Cu5g

A(4f) = A-Faktor der 4f-Terme, für Kupfer natürlicher Isotopenzusammensetzung

D = zusätzlicher, möglicher systematischer Fehler

Hingegen ergab sich, daß sich a_j jeweils streng proportional zu A(4f) ändert, wenn A(4f) bis zu $\Delta A/A = \pm 10 \ldots 15$ % falsch vorgegeben wird. Im einzelnen wurde die Änderung Δa_j mit $\Delta A(4f)$ bestimmt zu

$$\Delta a_j = 0,45 \times |\Delta A(4f)| \qquad (\lambda = 9813 \text{ Å})$$

$$\Delta a_j = - 6,3 \times \Delta A(4f) \qquad (\lambda = 9837 \text{ Å})$$

Während sich nun aber für $\lambda = 9813$ Å bei Rechnungen mit Werten von $\Delta A(4f)$, die außerhalb seines Fehlers liegen, große systematische Abweichungen zwischen experimenteller und berechneter HFS

Tabelle 16

Messungen des Spin-Bahn-Wechselwirkungsparameters ζ_{5g} des 5g-Elektrons der $3d^9 5g$-Konfiguration an Übergängen $3d^9 5g$ - $3d^9 4f$. (Bezeichnungen siehe Tabelle 15)

1	2	3	4	5	6	7
V	$\frac{\lambda}{\text{Å}}$	ζ_{5g}/mK	Mittelwert	$\frac{D}{mK}$	$\bar{\zeta}_{5g}$/mK	a_j/ζ_{5g}
2		26,8 (1,3)				
3	9813	24,1 (0,8)	$25,1_5$ $(0,8_4)$	$0,6_3$	25,2 ± 1,5	0,92(4)
2/3		25,8 (1,0)				
4a		23,7 (7,5)				
4b	9837	27,1 (2,4)	26,8 (2,4)	1,2	26,8 ± 3,6	0,93(5)
6a		26,6 (5,6)				
6b	9850	25,4 (6,5)	27,2 (3,5)	2,4	27,2 ± 5,9	0,86(17)
6c		35,1(14,4)				
6		28,1 (5,9)				

ergeben, ist dies bei λ = 9837 Å nicht der Fall. Hier scheint eine eindeutige Lösung wegen des kleinen A(4f)-Faktors in Verbindung mit der großen Linienbreite nicht mehr gewährleistet. Es ist deshalb auch gänzlich unmöglich, hier neben a_j und ζ_{5g} noch A(4f) aus der HFS ableiten zu wollen. Dieses Beispiel begründet am besten, warum wir auf eine möglichst genaue Bestimmung der A(4f) so großen Wert legen mußten. Die verbleibende Unsicherheit macht es jedoch notwendig, die Fehlergrenzen von a_j um den zusätzlichen Betrag D zu erhöhen und damit zu verdoppeln. In D, Spalte 6, ist außerdem, wie früher, ein möglicher systematischer Fehler wegen der Ungenauigkeit der übrigen Parameter enthalten.

In Spalte 7 sind die Ergebnisse für a_j, wie wir sie aus der HFS der einzelnen Linien gewinnen, aufgeführt.

Den Wert von ζ_{5g} können wir, wie wir bereits früher von der Theorie her vermuteten, gegenüber a_j nur wesentlich ungenauer angeben. Während sich jetzt die Unsicherheit von a_j und A(4f) nur schwach auf die Bestimmung von ζ_{5g} auswirkt, so wird dieser Parameter dagegen stark von Schwerpunktslage und Linienbreite beeinflußt. Wiederum haben wir versucht, diese Systematik mit dem zusätzlichen Fehler D zu erfassen. Er ist in Tabelle 16 gesondert aufgeführt. Gleichzeitig findet man dort alle Einzelergebnisse für ζ_{5g} aus den verschiedenen Versuchen und die daraus abgeleiteten Mittelwerte mit ihren Fehlerschranken.

Mitteln wir die Ergebnisse für a_j und ζ_{5g} aus den HFS der drei Übergänge, so erhalten wir als Resultat unserer Untersuchungen an der $3d^9 5g$-Konfiguration des Kupfer II-Spektrums:

$$a_{5/2}\,(3d) = (23{,}2 \pm 0{,}7)\text{mK}$$

$$\zeta_{5g} = (25{,}5 \pm 2{,}7)\text{mK}.$$

Der angegebene Fehler ist die doppelte Standardabweichung des Mittelwertes.

6. DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Im vorstehenden Abschnitt konnten wir zeigen, daß die HFS jener Linien, an denen ein $3d^9 5g$-Term beteiligt ist, auf der Grundlage der von uns entwickelten Theorie zu deuten ist. Die Analyse liefert für die Wechselwirkungsparameter eindeutige Ergebnisse. Es bleibt, diese mit bekannten theoretischen Ansätzen zu vergleichen.

6.1 Der Einfluß der Rumpf-Polarisation der inneren ns-Schalen durch den Spin der 3d-Schale auf den Einelektronen-Aufspaltungsfaktor $a_{5/2}(3d)$.

Für den Einelektronen-Aufspaltungsfaktor gilt:

$$a_j(l) = \frac{l(l+1)}{j(j+1)} F_r(l, j, Z_1)\, a(l) \qquad (6.1/1)$$

mit der Abkürzung

$$\frac{a(l)}{cm^{-1}} = \frac{2\,\mu_B^2}{hc}\, g_I' \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_l \qquad (l \neq 0) \qquad (6.1/2)$$

In diesem Ausdruck ist F_r ein relativistischer Korrekturfaktor nach Casimir und Z_1 ist die effektive Kernladungszahl. Für den Kern-g'Faktor gilt: $g_I' = \mu_I \cdot (\mu_B \cdot I)^{-1}$.

Wir können den Wert von $a_{5/2}(d)$ berechnen, falls wir den Wert von $\langle r^{-3} \rangle_d$ für ein 3d-Elektron verwenden, wie er der Feinstruktur-Energieaufspaltung $\Delta W = W(3d^9\ ^2D_{3/2}) - W(3d^9\ ^2D_{5/2})$ zu entnehmen ist:

$$\langle r^{-3} \rangle_{3d} = \frac{2/5 \cdot \Delta W}{2\,\mu_B^2\, Z_1\, H_r(2,Z_1)} = \frac{hc \cdot \zeta_{3d}/cm^{-1}}{2\,\mu_B^2\, Z_1\, H_r(2,Z_1)} \qquad (6.1/3)$$

Hier ist $\zeta_{3d} = 828\ cm^{-1}$ der Wert des Spin-Bahn-Radialintegrals für das d-Lochelektron und H_r wieder ein relativistischer Korrekturfaktor. Benutzen wir ferner den gemessenen Wert des magnetischen Kern-Dipolmomentes [Sm 57]

$$\mu_I(\text{Cu-63}) = 2{,}22664\ \mu_k \qquad (6.1/4)$$

und setzen dazu nach [Ko 56]

$$Z_i = Z - 11 = 18, \quad ^{*)} \qquad (6.1/5)$$

so erhalten wir:

$$a_{5/2}(3d)_{ber.} = 25{,}5\ \text{mK} \qquad (6.1/6)$$

Dieser Wert ist um 2,2 mK größer als der gemessene Wert

$$a_{5/2}(3d)_{exp.} = 23{,}3\ (7)\ \text{mK} \qquad (6.1/7)$$

Angesichts des Näherungsansatzes für die Wechselwirkungen, die wir zur Beschreibung der HFS der $3d^9 5g$-Terme zulassen, könnte man versucht sein, die Abweichung von 10 % schon als Bestätigung von Theorie und Experiment anzusehen. Dennoch wollen wir untersuchen, welche zusätzlichen Effekte bewirken können, daß wir einen zu kleinen a_j-Faktor messen.

Zunächst können wir festhalten, daß die Diskrepanz nicht auf den Einfluß des äußeren 5g-Elektrons zurückgeführt werden kann. Sein direkter Beitrag zur experimentellen magnetischen HFS-Aufspaltung muß schon nach der bisher bekannten Systematik im CuI und CuII unter 1 % des Beitrages vom 3d-Elektron liegen. Etwaige elektrische Quadrupoleffekte, die wir im HFS-Hamilton-Operator für die $3d^9 5g$-Terme nicht berücksichtigten, sollten in der Fehlerangabe von $a_{5/2}(3d)$ erfaßt sein. Denkbar ist dagegen zunächst eine Einwirkung des äußeren Elektrons auf die Elektronen der 3d-Schale. Solche Polarisationseffekte sind z. B. zur Deutung der A-Faktoren der $3d^{10}4p\ ^2P_J$-Terme im CuI [EW 66] und zur Klärung der Abweichung im Kopplungseffekt der IsV bei den Termen $3d^9 4s\ ^1D$

*) Für die $3d^9 4s^2$-Konfiguration im CuI wurde die effektive Kernladungszahl zu $Z_i = 17{,}5$ bestimmt [FHK 66]. Wie die Messungen des Kopplungseffektes der IsV im CuI und CuII nach [EF 61], [Ha 63] und [EFH 63] nahelegen, wird die 3d-Schale augenscheinlich durch direkte elektrostatische Abschirmung der äußeren Elektronen in der Art beeinflußt, daß sie etwas schrumpft, wenn ein äußeres Elektron fortgenommen wird. Die Konsequenz ist u. a., daß $Z_i(d)$ für CuII etwas größer als für CuI anzusetzen ist.

und ^3D im CuII herangezogen worden [EH 68]. In Analogie dazu müßten wir Beimischungen von Termen der $3d^8nd\ ^2D_J$ 5g-Konfiguration zu denen der $3d^9\ ^2D_J$5g-Konfiguration annehmen. Da aber die geringe Abschirmung der 3d-Schale durch das 5g-Elektron gerade der Ausgangspunkt für das Auffinden der Eigenfunktionen zur Beschreibung der FS-Termlage war, ist diese Störung ebenfalls auszuschließen. Eine Wechselwirkung irgendwelcher anderer, aufgefundener Konfigurationen im CuII mit der hochgelegenen $3d^9$5g-Konfiguration ist auf jeden Fall klein und ohne Bedeutung für die Größe von $a_j(3d)$.

Die Unstimmigkeit in der HFS kann demnach hier nicht als eine Folge der von der Quantenmechanik geforderten gegenseitigen Störung von Termen der $3d^9$5g-Konfiguration mit Termen der $3d^9$nl-Konfiguration (l gerade) oder jener Konfigurationen, in denen die d-Schale weiter aufgerissen ist, angesehen werden. Vielmehr müssen wir annehmen, daß die unvollständige 3d-Schale ihrerseits abgeschlossene s-Schalen polarisiert, ein Effekt, der als "Core Polarization" in der Literatur bekannt ist. Gerade bei den Salzen der zweiwertigen Ionen und den Grundzuständen der freien Atome der 3d-Elemente konnten die Abweichungen von den gewohnten Vorstellungen zur HFS durch diese zusätzliche Austauschwechselwirkung zwischen den Spins ("exchange polarization") innerhalb des Atoms weitgehend geklärt werden ([AHP 55], [WF 61], [Wi 66]).

Der Einfluß der Core Polarization wird auf die a_j-Faktoren nach Koster [Kos 52] durch folgenden Ansatz berücksichtigt:

$$a_j(l) = \frac{l(l+1)}{J(j+1)} \cdot F_r(l,j,Z_i) \cdot a(l) + (g_j-1) \cdot a_c \qquad (6.1/8)$$

Hier gibt a(l) den Beitrag des Valenzelektrons und a_c den Beitrag der abgeschlossenen s-Schalen zum gemessenen $a_j(l)$ an. g_j ist der Landè-Faktor.

Theoretische Ansätze zur Berechnung von a_c gehen von dem Bild aus, nach dem Zustände unpaariger s-Elektronen dem interessierenden Term einer offenen d-Schale beigemischt sind. Übertragen wir diesen Gedanken auf die $3d^9$5g-Konfiguration, so müssen wir

Mischungen der Elektronenkonfiguration $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6) 3d^9 5g$ mit der Elektronenkonfiguration $(1s^2 2s^2 2p^6 3s 3p^6) 3d^9 ns 5g$ annehmen. $(n > 3)$ Dazu treten noch die entsprechenden Mischungen mit der 1s und 2s Schale. Das führt nun dazu, daß der Hamiltonoperator der magnetischen Dipolwechselwirkung H_{mg} um den sogenannten Fermi-Kontaktterm zu erweitern ist:

$$H_{mg}(l_i=0) = (16\pi/3) \cdot \mu_B^2 \cdot g_I' \cdot \sum_i (\delta(r_i) \cdot s_i) \cdot I \qquad (6.1/9)$$

Die Tatsache, daß die Differnz der Spindichten $|\psi(0)|^2$ von Elektronen abgeschlossener s-Schalen mit Spin ↑ und Spin ↓ nicht Null ist, ist der eigentliche Grund der nicht verschwindenden Fermi-Kontakt-Wechselwirkung für "paarige" Elektronen. Der Grad der Überlappung dieser verschiedenen Spindichten mit der Elektronendichte $\rho(d)$ der d-Schale bestimmt den Beitrag zu $a_j(d)$ nach Größe und Vorzeichen für jede einzelne s-Schale. Eine übliche Meßgröße für den Gesamtbeitrag der s-Polarisation ist nach Abragam et al. [AHP 55]

$$\chi = \frac{3}{2} \frac{a_c}{a_d} \left\langle \frac{a_o^3}{r^3} \right\rangle_d \qquad (6.1/10)$$

Da χ direkt proportional der Summe der Spindichtendifferenz der ns-Elektronen ist, nennt man diese Größe "Kontakt-Term" [WF 61].

Die Berechnungen von χ und a_c erfolgen über Spinpolarisierte-Hartree-Fock-Funktionen ("unrestricted Hartree-Fock-functions").

Wenden wir den Polarisationsansatz von Gleichung (6.1/8) auf die $3d^9 5g$-Konfiguration an, so erhalten wir aus unseren Meßdaten

$$a_c(3d^9 5g)_{CuII} = -11{,}0\ (3{,}5)\ mK$$

und

$$\chi_{3s}\ (Cu\ II) = -3{,}5 \pm 1{,}1.$$

Diese Werte fallen grob doppelt so groß aus wie die entsprechenden bei den $3d^9 4s^2\ ^2D$-Termen im CuI, für die Fischer et al. [FHK 66] finden:

$$a_c\ (3d^9 4s^2)_{CuI} = -\ 4{,}85\ (15)\ mK$$

$$x_{4s}\ (CuI) = -\ 1{,}5 \pm 0{,}05.$$

Wenn wir unterstellen, daß die Summe der Beiträge der inneren ns-Schalen (n = 1,2,3) im CuI und CuII gleich sind, (was wegen der in beiden Spektren etwas unterschiedlichen Elektronendichte $\rho(3d)$ in Strenge nicht zutreffen kann), so muß der Beitrag zu x_{4s} vom 4s-Elektron p o s i t i v sein und ungefähr

$$x_{4s} - x_{3s} = +\ 2$$

betragen. Dieses Ergebnis bestätigt voll die Rechnungen von Watson und Freeman [WF 61], die wir in Tabelle 17 zusammengestellt haben.

Über die Tatsache hinaus, daß zum ersten Male experimentell der Beitrag der 4s-Schale zur Core Polarisation an einem der 3d-Elemente, für die das bisher umfangreichste theoretische Material vorliegt, größenordnungsmäßig festgestellt werden konnte *), ist für uns folgender Aspekt noch besonders beachtenswert: Wir können versuchen, unsere Messungen an der nahe der Ionisationsgrenze gelegenen $3d^9 5g$-Konfiguration mit den Experimenten am paramagnetischen Cu^{2+}-Ion zu vergleichen, die von Bleaney et al. [BBP 55] unternommen wurden. Dieser Vergleich ist deshalb bedeutungsvoll, weil

1. Hartree-Fock Rechnungen meistens nur für freie Ionen vorgenommen sind, die dann mit den Ergebnissen aus den Experimenten an den Salzen dieser Ionen verglichen werden mußten.
2. die Deutung der Experimente mit Ionen im Festkörper große Schwierigkeiten und Unsicherheiten birgt, da der Einfluß des Kristallfeldes kaum exakt zu separieren ist.

*) Bisher ist es nur an einem freien Atom, dem Eu-151, gelungen, den Beitrag der Polarisation der i n n e r e n ns-Schalen (n = 1...5) zum Aufspaltungsfaktor der $4f^7$-Schale mit einiger Sicherheit anzugeben und den Einfluß der äußeren 6s-Schale zu separieren [WI 65].

Tabelle 17

Berechnete und experimentelle Kontakt-Terme χ für neutrale Atome und Ionen einiger 3d-Elemente

I. Theoretische Kontakt-Terme χ für neutrale Atome für die drei inneren s-Schalen χ_{3s} und für alle vier s-Schalen χ_{4s}, sowie die individuellen s-Schalen Beiträge zu χ [WF 61]

$Mn(3d^5 4s^2)$		$Fe(3d^6 4s^2)$	$Co(3d^7 4s^2)$		$Cu(3d^9 4s^2)$
χ_{3s}	- 3,43	- 3,51	- 3,62		- 3,78
χ_{4s}	- 0,54	- 0,59 (-0,768) a)	- 0,61		- 0,69
Beitrag v.					
1s-Schale	- 0,03	- 0,10	- 0,15		- 0,28
2s-Schale	- 6,63	- 7,72	- 8,77		- 11,15
3s-Schale	+ 3,23	+ 4,31	+ 5,30		+ 7,65
4s-Schale	+ 2,89	+ 2,92	+ 3,01		+ 3,09

II. Experimentelle Kontakt-Terme χ

χ_{3s}	--	--	--	$Cu(3d^9 5g)$:	- 3,5 (±1,1) d)
χ_{4s}	- 0,826 b)	- 0,890 c)	- 0,85 b)		- 1,5 (±0,05) e)
Beitrag v.					
4s-Schale	--	--	--		~ + 2

a) [BL 66]; b) [Wi 65], [Wi 66]; c) [CG 66]; d) diese Arbeit; e) [FHK 66]

Tabelle 17 (Forts.)

III. Theoretische Kontakt-Terme x und individuelle s-Schalen Beiträge zu x für freie Ionen [WF 61]

Ion	$Mn^{++}(3d^5)$	$Fe^{++}(3d^6)$	$Ni^{++}(3d^8)$	$Ni^{++}(3d^8)$ i.kub. Feld	$Cu^{++}(3d^9)$
x_{3s}	- 3,34	- 3,29	- 3,94	- 3,27	--
Beitrag v. 1s-Schale	- 0,16	- 0,21	- 0,27	- 0,32	
2s-Schale	- 6,73	- 7,80	- 9,62	- 10,10	
3s-Schale	+ 3,55	+ 4,22	+ 5,95	+ 7,50	

IV. Experimentelle Kontakt-Terme x für zweiwertige Ionen Salze (n. [AHP 55])

	$Mn^{++}(3d^5)$	$Fe^{++}(3d^6)$	$Co^{++}(3d^7)$	$Ni^{++}(3d^8)$	$Cu^{++}(3d^9)$
x_{3s}	- 3,1 (- 2,73) f)	--	- 2,5	- 3,1 f)	- 2,9

f) Geschwind, S.: zitiert bei [WF 67].

3. optische HFS-Untersuchungen an den Grundzuständen freier zweiwertiger Ionen der 3d-Elemente bisher nicht durchgeführt werden konnten.

Aus diesen Gründen kann das Ergebnis für $\chi(3d^9 5g)$ frühere Erkenntnisse in vielfacher Weise testen und verknüpfen.

Bleaney et al. fanden für das paramagnetische Cu^{2+}-Ion:

$$a_c(3d^9)_{Cu^{2+}} = -9{,}5 \text{ mK}$$

$$\chi_{3s}(Cu^{2+}) = -2{,}9$$

Wenn auch die Autoren wegen der schwierigen Intepretation der Meßdaten hervorheben, daß die Größe des Beitrages von den unpaarigen s-Elektronen sehr unsicher ist, so ist doch die Übereinstimmung mit dem Wert aus dem CuII verblüffend.

Innerhalb der Meßfehler besteht für χ_{3s}, also den Beitrag der i n n e r e n ns-Schalen zur magnetischen Aufspaltung der 3d-Schale, Übereinstimmung zwischen den Werten für CuI, CuII und Cu^{2+} i m Festkörper. Danach scheint es, daß sowohl durch die Ionisierung als auch durch die Bindungsverhältnisse im Festkörper die verbliebenen Elektronen - und damit auch ihre Wechselwirkungen untereinander - nicht stark beeinflußt werden *). Unabhängig davon können wir aber folgern, daß bei der $3d^9 5g$-Konfiguration notwendig Rumpf-Polarisation zu berücksichtigen ist und ihr Wert durchaus die Ergebnisse am Cu^{2+}-Ion im Festkörper bestätigt.

---

*) In den Grundsätzen des Mn und Mn^{2+} soll sich nach den Rechnungen von [WF 61] das entsprechende $\chi_{3s}(Mn)$ um ca. 2,5 % unterscheiden. Berechnungen für den Kontaktterm χ für das freie Ni^{2+}-Ion fallen um 17 % größer aus als für das Ni^{2+} im Festkörper [WF 60]. Lassen wir die Fehler außer acht, so ist der Wert von χ des freien Cu^{2+}-Ions, den wir mit dem Meßwert für χ aus der 5g-Konfiguration des CuII identifizieren, um 14 % größer als für den Fall des Ions im Kristallfeld.

Leider konnten wir nicht den $a_{3/2}(3d)$-Faktor an den Termen $3d^9\ ^2D_{3/2}5g$ der $3d^95g$-Konfiguration messen, dessen Wert für eine zweifelsfreie Festlegung der Größe der Core Polarization unbedingt erforderlich ist. (Die Summe der gemessenen $a_j(3d)$ muß nämlich bei reiner Polarisation der abgeschlossenen s-Schalen durch die d-Schale unabhängig von a_c sein. Dadurch ist aber eine genauere Bestimmung von a(3d) als über die FS-Daten gegeben und damit natürlich auch eine sichere Wertzuweisung für a_c.) Bei aller gebotenen Vorsicht sind wir aber doch gezwungen, auch beim freien Atom eines 3d-Elementes Polarisationseffekte innerer ns-Schalen anzunehmen, deren experimentelle Größe gut in das Bild der neuen theoretischen Vorstellungen und Berechnungen paßt. Darüberhinaus dürfen wir dieses Ergebnis als eine glänzende Bestätigung unserer theoretischen Ansätze (siehe Abschnitt 3) und Messungen ansehen.

6.2 Der Spin-Bahn-Kopplungsparameter ζ_{5g}

Wenden wir uns nun der Berechnung des Spin-Bahn-Parameters ζ_{5g} zu. Für diesen gilt:

$$\frac{\zeta_l}{cm^{-1}} = \frac{2\,\mu_B^2}{hc}\, Z_i\, \frac{1}{a_o^3} \left\langle \frac{a_o^3}{r^3} \right\rangle_l H_r(l,Z_i)$$

$$= \alpha^2\, Ry\, Z_i \left\langle \frac{a_o^3}{r^3} \right\rangle_l H_r(l,Z_i) \qquad (6.2/1)$$

$$\text{mit } \left\langle \frac{a_o^3}{r^3} \right\rangle_l = \langle r_H^{-3} \rangle_l = \int_o^\infty R_l^2(r_H)\, r_H^{-3}\, dr_H \text{ und } \int_o^\infty R_l^2(r_H)\, dr_H = 1$$

Dabei kennzeichnet der Index H Größen, die in Hartree-Einheiten angegeben sind.

Neben diesem Ausdruck, der die effektive Kernladungszahl Z_i enthält, verwenden wir noch den allgemeineren

$$\frac{\zeta_l}{cm^{-1}} = \alpha^2\, Ry \int_o^\infty R_l^2(r_H)\, Z(r_H)\, r_H^{-3}\, dr_H \qquad (6.2/2)$$

$R_l(r_H)$ ist die Radialwellenfunktion des l-Elektrons, das sich in einem Feld $Z(r)/r^2$ der potentiellen Energie $V(r) = Y(r)/r$ bewegt. Y(r), das als "effektive Kernladung" für das Potential, und Z(r), das als "effektive Kernladung" für das Feld anzusehen ist, sind über folgende Differentialgleichung miteinander verknüpft: [Har 57]

$$\frac{d}{dr}(Y(r)) = \frac{1}{r}(Y(r) - Z(r)) \qquad (6.2/3)$$

Um uns die Funktionen zur Auswertung des Integrals in Gl.(6.2/2) zu beschaffen, starten wir mit dem Satz von Eigenfunktionen für $3d^{10}\,{}^1S$ von Hartree [Har 33]. Wir entfernen ein 3d-Elektron und berechnen aus den verbleibenden das Potential Y(r)/r und Z(r).

Für dieses konstruieren wir dann die Radialfunktion R(r) des 1-Elektrons.

Zunächst berechneten wir ζ_{3d} auf diese Weise, um im Vergleich mit dem experimentell gut gesicherten Wert von 828 cm^{-1} zu einem Test der Potentiale Y(r) und Z(r) zu kommen. Wir erhalten:

$$\zeta_{3d} = 5{,}84\ cm^{-1} \times 146{,}99 = 859\ cm^{-1}.$$

Die Abweichung von nur 3,6 % werten wir als Beweis für die Leistungsfähigkeit des Verfahrens.

Nach der gleichen Methode wurde die $R_{5g}(r)$-Funktion gewonnen und das Integral mit einem Rechner bestimmt.

$$\zeta_{5g} = 5{,}84\ cm^{-1} \times 1{,}4177 \times 10^{-3} = 8{,}3\ mK.$$

Dieser Wert ist rund um einen Faktor 3 kleiner als der experimentelle:

$$(\zeta_{5g})_{exp.} = 25{,}5\ (2{,}7)\ mK.$$

Obwohl die Theorie zwar die Größenordnung des experimentellen Wertes trifft, kann auch von einer annähernden Übereinstimmung keine Rede sein. Eine Erklärung für diese Abweichung und damit eine Deutung des großen ζ-Wertes können wir nicht geben.

So ist auszuschließen, daß wir ζ falsch gemessen haben. Mit Werten, die wesentlich unter 20 mK liegen, können wir die gemessenen Strukturen nicht in Einklang bringen. Außerdem müßte sich dann, um in etwa die Gesamtaufspaltung zu erhalten, a_j so stark ändern, daß dessen Größe außerhalb jedes theoretisch vernünftigen Bereiches zu liegen käme.

Ernster ist zunächst die Kritik an dem Näherungsansatz für den Hamiltonoperator zu nehmen, in dem wir jede elektrostatische Austauschwechselwirkung vernachlässigt haben. Jedoch haben wir gute Gründe zu der Annahme, daß die Energielage der beiden $\hat{J}$-Terme

eines k-Niveaus durch diese zusätzliche Wechselwirkung in ungefähr gleicher Stärke beeinflußt wird. Da ferner innerhalb der Meßfehler an den beiden k-Niveaus (k = 3/2, 5/2) der $3d^9\ ^2D_{5/2}$-Gruppe übereinstimmende ζ bestimmt wurden, können Austauschkräfte allenfalls die ζ-Werte modifizieren, aber keine Korrektur von einem Faktor 1,5 oder gar 3 bewirken. In diesem Zusammenhang wollen wir nochmals vermerken, daß schon Shortley und Fried allein aus der FS-Energielage unter Berücksichtigung der Austauschkräfte durch Ausgleichsrechnung ζ_{5g} zu 28 mK ermittelten. Wenn auch die exakte Übereinstimmung mit unserem Wert Zufall sein mag, so ist diese Angabe doch als Beweis für die ungewöhnlich große Spin-Bahn-Aufspaltung des 5g-Elektrons zu werten.

Nun kann man für die Diskrepanz die Wahl einer ungenauen 5g-Eigenfunktion verantwortlich machen. Deshalb ist das Problem in gleicher Weise wie oben mit physikalisch realistischeren Funktionen für den Grundzustand des Cu^+-Ions berechnet worden, die Synek [Sy 63] angegeben hat und bei denen Austauscheffekte zwischen Elektronen in verschiedenen Schalen berücksichtigt sind. Mit diesen ergibt sich aber nur eine Verbesserung von ca. 3 %:

$$\zeta_{5g} = 5{,}84\ cm^{-1} \times\ 1{,}4624 \times 10^{-3} = 8{,}5_5\ mK$$

(mit Synek-Funktionen)

Da sowohl das mit Hartree als auch Synek-Funktionen berechnete Potential Y(r) Eigenfunktionen des 5g-Elektrons liefert, die etwa gleich gut den richtigen Energieeigenwert ergeben, erscheint es zumindest zweifelhaft, ob auf einfache Weise die Unstimmigkeit zwischen Theorie und Experiment auch nur annähernd zu beheben ist. So könnte die Wahl eines weiterreichenden Potentials zwar eine Verbesserung in der gewünschten Richtung bringen; mit Sicherheit dürfte aber dann der Energieeigenwert falsch wiedergegeben werden.

Eine Plausibilitätsbetrachtung soll zum Schluß nochmals in voller Schärfe hervorheben, warum wir über das Versuchsergebnis so überrascht sein müssen. Den einfachsten denkbaren Fall einer ungestörten Wechselwirkung zwischen Spin und Bahndrehimpuls eines 5g-Elektrons finden wir im HeliumII-Atom verwirklicht. Hier bewegt sich das einzelne Elektron unbeeinflußt von anderen in einem

Feld der Kernladung $Z_a = 2$, die identisch der effektiven Kernladungszahl Z_i sein muß. Ferner ist die effektive Hauptquantenzahl n_a gleich der nominellen $n = 5$. Nach der in der Literatur vorherrschenden Meinung wird dann folgender, häufig benutzter Ansatz eine gute Näherung darstellen: (s. z. B. [Ko 56])

$$\zeta_{5g}(\mathrm{HeII}) = \frac{\alpha^2 \, \mathrm{Ry} \, Z_i^2 \, Z_a^2}{n_a^3 (l+1/2) l (l+1)} = 8{,}3 \text{ mK} \qquad (6.2/4)$$

Dieser Wert stimmt mit dem oben über die 5g-Eigenfunktion des CuII-Atom berechneten überein. Im Vergleich mit dem Experiment bleibt dann aber nur eine mögliche Folgerung, daß nämlich die naheliegende, bisher nie ernsthaft in Frage gestellte Vorstellung falsch ist wonach Elektronen in äußeren Schalen wie der 5g-Schale sich praktisch völlig abgeschirmt durch die Elektronenhülle wie in einem Feld der Kernladung $Z_i = Z - \sigma$ bewegen, wobei dann für die Abschirmkonstante $\sigma = n_{\mathrm{Elektron}} - 1$ zu setzen ist.

Berechnen wir nach Gleichung (6.2/1) Z_i, indem wir das gemessene ζ_{5g} einsetzen und $\langle r^{-3} \rangle$ wie oben über die Eigenfunktionen bestimmen, so resultiert:

$$Z_i = \frac{25{,}5 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}}{5{,}84 \text{ cm}^{-1} \times 0{,}7191 \times 10^{-3}} \simeq 6$$

Danach müßte das 5g-Elektron zeitweilig tief in die Hülle eintauchen.

Leider können wir unseren Wert nicht mit Ergebnissen aus Messungen an anderen Elementen vergleichen. Uns ist in der Literatur kein Fall bekannt, wo die Spin-Bahn-Kopplungskonstante eines hochangeregten Elektrons (z. B. den nf-Elektronen bei den Edelgasen) schon je einmal direkt gemessen wurde. In solchen Fällen wurde ζ stets nach Gleichung (6.2/4) abgeschätzt, ein Vorgehen, dem man jetzt kritisch gegenüberstehen muß.

Vielleicht kann, ausgehend von den an sich recht einfachen und übersichtlichen Verhältnissen im vorliegenden Fall, die Diskussion über die Spin-Bahn-Aufspaltung und die aus ihr bestimmte effektive Kernladungszahl Z_i in eine neue Richtung gelenkt werden. Das wäre wünschenswert, da bisherige Ansätze zur Festlegung von Z_i noch keine Allgemeingültigkeit beanspruchen können. So besteht gerade bei p-Elektronen noch eine unliebsame Unsicherheit, da $Z_i(p)$ für die Umrechnung gemessener Quadrupolwechselwirkungs-Konstanten auf die Quadrupolmomente benötigt wird [BS 54]. Möglicherweise liegt der Grund für das Scheitern aller Lösungssätze gerade darin begründet, daß stets von Vorstellungen ausgegangen ist, nach denen der Ansatz (6.2/4) für weit außenliegende Schalen die Situation richtig beschreibt.

Warum die Spin-Bahn-Aufspaltung beim 5g-Elektron im CuII-Spektrum so außergewöhnlich groß ausfällt, muß für uns vorerst eine offene Frage bleiben.

7. ANHANG

7.1 Abschätzung der Quadrupol-Kopplungskonstanten für Terme der Konfiguration $3d^9 4d$

7.11 Der elektrische Quadrupolwechselwirkungsoperator und der B-Faktor

Der elektrische Quadrupolwechselwirkungsoperator lautet in irreduzibler Tensorschreibweise (vgl. z. B. [Sch 55])

$$H_{Qu} = N^{(2)} \cdot M^{(2)} \tag{A1}$$

mit $N^{(2)} = \sum_p e\, r_p^2\, C^{(2)}(p)$; $M^{(2)} = -\sum_i \frac{e}{r_i^3}\, C^{(2)}(i)$

($\vec{r}_i$ und $\vec{r}_p$ sind die Radiusvektoren des i-ten Elektrons und p-ten Protons.)

Der Operator H_{Qu} stört die Radialsymmetrie des Kernpotentials. Er wird daher weder mit den Operatoren des jj-, LS- noch des jl-Schemas kommutieren, sondern nur noch mit den Operatoren F^2 und M_F, da er an der Drehinvarianz des Gesamtsystems nichts ändert. Wegen seiner Kleinheit behandelt man ihn in störungstechnisch erster Näherung und berücksichtigt nur seine Diagonalelemente in einer bisher guten Darstellung.

Bildet man von dem skalaren Tensoroperator H_{Qu} das Matrixelement in einer bezüglich J^2, I^2, F^2, M_F diagonalen Darstellung, so kann man, da $N^{(2)}$ nur auf den nuklearen, $M^{(2)}$ nur auf den Hüllenteil der Funktionen wirkt, das entsprechende Matrixelement reduzieren.

$$\langle \alpha_J\ J\ I\ F\ M | H_{Qu} | \alpha_J'\ J\ I\ F\ M \rangle =$$

$$\begin{Bmatrix} J & I & F \\ I & J & 2 \end{Bmatrix} (-1)^{F+I+J} \langle \alpha_J\ J \| M^{(2)} \| \alpha_J'\ J \rangle \langle I \| N^{(2)} \| I \rangle \text{ **)} \tag{A2}$$

**) Da das 6j-Symbol verschwindet, wenn nicht $\Delta(JJ2)$ erfüllt ist, besitzen Terme mit $J < 1$ keine Quadrupolaufspaltung.

Der Kernanteil wird auf das Kernquadrupolmoment zurückgeführt, das in üblicher Weise als

$$Q = \sum_p \langle I\ I\ |3z_p^2 - r_p^2|\ I\ I \rangle \qquad (A3)$$

(z_p ist die z-Komponente und r_p der Betrag des Vektors $\vec{r}_p$.)

definiert ist, d. h. als Erwartungswert von $(3z^2 - r^2)$ in Richtung des maximalen Kernspins. Da allgemein gilt:

$$\frac{1}{2}(3z^2 - r^2) = r^2\, C_o^{(2)} \qquad (A4)$$

ergibt sich über das Wigner-Eckart-Theorem

$$\begin{aligned} \langle I \| N^{(2)} \| I \rangle &= e\sum_p \langle I \| r^2 C^{(2)} \| I \rangle \\ &= e\sum_p \langle I\ I | r_p^2\ C_o^{(2)}(p) |\ I\ I \rangle \begin{pmatrix} I & I & 2 \\ I & -I & 0 \end{pmatrix}^{-1} \qquad (A5) \\ &= \frac{e}{2} Q \begin{pmatrix} I & I & 2 \\ I & -I & 0 \end{pmatrix}^{-1} \end{aligned}$$

Mit den Tabellen 2 und 5 bei Edmonds [Ed 64] für die Clebsch-Gordon-Koeffizienten und 6j-Symbole erhält man schließlich

$$\begin{aligned} &\langle \alpha_J\ JIFM\ |H_{Qu}|\ \alpha_J'\ \ JIFM \rangle \\ &= eQ\langle \alpha_J J \| M^{(2)} \| \alpha_J' J \rangle \frac{3K(K+1) - 4I(I+1)J(J+1)}{4I(2I-1)\sqrt{(2J-1)J(J+1)(2J+1)(2J+3)}} \qquad (A6) \\ &= B\,[K(K+1) - 4/3\ I(I+1)\ J\ (J+1)] \end{aligned}$$

$$\text{wo } B = \frac{3}{8} \frac{eQ\ \langle \alpha_J\ J \| M^{(2)} | \alpha_J'\ J \rangle}{I(I-1/2)\sqrt{(2J-1)J(J+1)(2J+1)(2J+3)}}$$

die elektrische Quadrupolwechselwirkungskonstante oder kurz der "B-Faktor" ist.

Für den bei Kopfermann [Ko56] definierten B-Faktor, den auch wir verwenden, gilt:

$$B_{Kopf} = \frac{8}{3} \; I(2I-1)\; J\;(2J-1)\; B \qquad (A7)$$

7.12 Der B-Faktor für den $3d^9 4d\ ^3S_1$-Term

Es soll die Quadrupolaufspaltung des $4d\ ^3S_1$-Termes bestimmt werden. Die Tatsache, daß der Operator $M^{(2)}$ im Unterschied zum magnetischen $B^{(1)}$-Operator nur auf den Bahnanteil einer Funktion wirkt, vereinfacht die Berechnung seiner Matrixelemente in LS-Kopplung. Für die 4d-Konfiguration ist diese Kopplungsart aber eine sehr schlechte Näherung. Vielmehr besteht intermediäre Kopplung. Damit wird sich für den B-Faktor eine Linearkombination von ungestörten B-Faktoren und gewissen Interferenztermen ergeben, nämlich

$$\begin{aligned} B(4d^3S_1)_{St} = {} & \alpha^2 B(4d^3S_1) + \beta^2\, B(4d^1P_1) + \gamma^2\, B(4d^3P_1) \\ & + \delta^2\, B(4d^3D_1) + 2\alpha\beta\, B(^3S_1\ ^1P_1) + 2\alpha\gamma\, B(^3S_1\ ^3P_1) \\ & + 2\alpha\delta\, B(^3S_1\ ^3D_1) + 2\beta\gamma B(^3P_1\ ^1P_1) + 2\gamma\delta B(^3P_1\ ^3D_1) \\ & + 2\beta\delta\, B(^1P_1\ ^3D_1) \end{aligned} \qquad (A8)$$

Da nur Terme mit gleichem J gemischt werden können, kann man eine solche Mischung der B-Faktoren auf eine Mischung der in (A6) auftretenden reduzierten Hüllenmatrixelemente zurückführen:

$$\begin{aligned} \langle 4d\ ^3S_1 \| M^{(2)} \| 4d\ ^3S_1 \rangle_{St} = {} & \beta^2 \langle 4d\ ^1P_1 \| M^{(2)} \| 4d\ ^1P_1 \rangle \\ & + \gamma^2 \langle 4d^3P_1 \| M^{(2)} \| 4d^3P_1 \rangle + \delta^2 \langle 4d^3D_1 \| M^{(2)} \| 4d^3D_1 \rangle \\ & + 2\alpha\delta \langle 4d^3S_1 \| M^{(2)} \| 4d\ ^3D_1 \rangle + 2\gamma\delta \langle 4d\ ^3P_1 \| M^{(2)} \| 4d\ ^3D_1 \rangle \end{aligned} \qquad (A9)$$

Die übrigen Terme verschwinden identisch, da entweder die Dreiecksbedingung $\Delta(LL2)$ nicht erfüllt ist, oder bei den Interferenztermen die beteiligten Terme orthogonale Spinfunktionen besitzen. Die ungestörten Matrixelemente sind nun zu berechnen.

Vom Matrixelement $\langle {}^3P_1 \| M^{(2)} \| {}^3P_1 \rangle$ kann man den Spinanteil abspalten.

$$\langle 3d^9 4d\ {}^3P_1 \| M^{(2)} \| 3d^9 4d\ {}^3P_1 \rangle =$$

$$= (-1)^{1+1+1+2}\ 3 \begin{Bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 2 \end{Bmatrix} \langle 3d^9 4d\ P \| M^{(2)} \| 3d^9 4d\ P \rangle \qquad \text{(A10)}$$

$$= -\frac{1}{2} \langle 3d^9 4d\ P \| M^{(2)} \| 3d^9 4d \rangle$$

Setzt man für $M^{(2)}$ die Summe aus (A1) ein, wobei man sich natürlich auf die Summe über die Leuchtelektronen beschränken kann, da abgeschlossene Schalen eine kugelförmige Ladungsverteilung besitzen, so können die Summenglieder auf Einelektronen Matrixelemente reduziert werden.

$$\langle 3d^9 4d\ P \| -\sum_i \frac{e}{r_i^3} C^{(2)} \| 3d^9 4d\ P \rangle$$

$$= (-1)^{2+2+1+2}\ 3 \begin{Bmatrix} 2 & 1 & 2 \\ 1 & 2 & 2 \end{Bmatrix} \langle 3d^9 \| -\frac{e}{r_{d\,9}^3} C^{(2)} \| 3d^9 \rangle + \qquad \text{(A11)}$$

$$+ (-1)^{2+2+1+2}\ 3 \begin{Bmatrix} 2 & 1 & 2 \\ 1 & 2 & 2 \end{Bmatrix} \langle 4d \| -\frac{e}{r_{4d}^3} C^{(2)} \| 4d \rangle$$

$$= 3\sqrt{\frac{7}{300}} \langle 3d^9 \| \frac{e}{r_{d9}^3} C^{(2)} \| 3d^9 \rangle + 3\sqrt{\frac{7}{300}}\ 4d \| \frac{e}{r_{4d}^3} C^{(2)} \| 4d \rangle$$

Bedenkt man, daß

$$\langle 2 \| C_d^{(2)} \| 2 \rangle = -\langle 2 \| C_{d^9}^{(2)} \| 2 \rangle = -\sqrt{\frac{10}{7}}\ , \qquad \text{(A12)}$$

so erhält man schließlich mit (A10) und (A11):

$$\langle 3d^9 4d\ {}^3P_1 \| M^{(2)} \| 3d^9 4d\ {}^3P_1 \rangle =$$

$$-\frac{\sqrt{30}}{20} e \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{d^9} + \frac{\sqrt{30}}{20} e \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{4d} \qquad \text{(A13)}$$

Insgesamt ergibt sich dann für den B-Faktor nach (A7) und (A6)

$$B(3d^9 4d\ {}^3P_1) = -\frac{1}{10} e^2 Q \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{d^9} + \frac{1}{10} e^2 Q \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{4d} \qquad \text{(A14)}$$

Es reicht für unsere Abschätzung aus, $\langle r^{-3} \rangle_{d^9}$ dem gemessenen Einelektronen b_j-Faktor aus dem $3d^9 4s^2\ m^2D_{3/2}$-Term im CuI zu entnehmen. Für diesen gilt nach Fischer et al. [FHK 66]

$$b_{3/2}\ (d^9) = -\ e^2Q\ \frac{2j-1}{2j+2}\ \langle \frac{1}{r^3} \rangle_{d^9} = 4{,}6\ \text{mK}$$

$\langle r^{-3} \rangle_{4d}$ kennen wir nicht. Da B wie der A-Faktor proportional zu $\langle r^{-3} \rangle$ ist, schätzen wir aus der Systematik der a(1)-Faktoren den Beitrag des 4d-Elektrons zum B-Faktor zu 20 % des $3d^9$-Elektrons ab

$$B(3d^9 4d\ ^3P_1) = 1{,}15\ \text{mK} - 0{,}23\ \text{mK} = 0{,}9\ \text{mK}.$$

In ähnlicher Weise sind die übrigen Matrixelemente von (A9) zu berechnen. Die Ergebnisse zeigt die folgende Tabelle 18:

Tabelle 18

Die B-Faktoren der Terme mit J = 1 der $3d^9 4d$-Konfiguration aus LS-Kopplungsfunktionen.

B	$^3S_1$	$^3P_1$	$^1P_1$	$^3D_1$
$^3S_1$	0	0	0	+ 1,4 mK
$^3P_1$	0	+ 0,9 mK	0	+ 1,5 mK
$^1P_1$	0	0	- 1,8 mK	0
$^3D_1$	+ 1,4 mK	+ 1,5 mK	0	- 0,4 mK

Danach ergibt sich für den $B(3d^9 4d\ ^3S_1)_{St}$ nach (A9):

$$B\ (^3S_1)_{St} = (-\beta^2 \times 1{,}8 + \gamma^2 \times 0{,}9 - \delta^2 \times 0{,}4 + 2\alpha\delta \times 1{,}4 + 2\gamma\delta \times 1{,}5)\ mK$$

Da wir die Eigenfunktionen der 4d-Terme und somit auch die Mischungskoeffizienten nicht kennen, wollen wir eine weitere Abschätzung der Art vornehmen, daß wir vollständige Vermischung der Terme annehmen. Wir erhalten je nach Vorzeichen der Koeffizienten α und γ als Grenzwerte:

$$\underline{B\ (3d^9 4d\ ^3S_1)_{St} = -1{,}8\ mK \ldots +1{,}1\ mK}$$

Ganz analog dazu sind die Rechnungen für die B-Faktoren der Terme der $3d^9 4f$-Konfiguration auszuführen, nur daß hier die Unsicherheit in der Abschätzung des 4f-Elektron Beitrages noch weniger ins Gewicht fällt und praktisch zu vernachlässigen ist. Es kommt uns hier nur darauf an, gezeigt zu haben, daß in der Tat die B-Faktoren kleiner als ca. 2 mK angenommen werden dürfen, wie wir aus unseren Anpassungen in Abschnitt 5.1 abschätzten.

7.2 Verzeichnis der häufigsten Abkürzungen

A	Argon
A(T)	magnetische Kerndipol-Kopplungskonstante der HFS des Termes T ("HFS-Aufspaltungsfaktor")
a(l)	Einelektronenaufspaltungsfaktor der HFS eines l-Elektrons
$a_j(l)$	Einelektronenaufspaltungsfaktor der HFS eines l-Elektrons mit der Quantenzahl j
α	Feinstrukturkonstante; Satz von Quantenzahlen zur Festlegung eines Elektronenzustandes
$\vec{B}$, $B^{(1)}$	magnetische Dipolwechselwirkungsoperatoren d. Hülle
B(T)	elektrische Kernquadrupol-Kopplungskonstante ("B-Faktor")
Cu	Kupfer
$\delta\nu$	Halbwertsbreite einer HFS-Komponente
$\delta_{jj'}$	Kronecker-Symbol
dP_j	(vom Anpassungsprogramm) errechneter Fehler von P_j
ΔP_j	willkürliche Änderung von P_j
$\Delta P_k^{(j)}$	Durch ΔP_j bewirkte Veränderung von P_k (bei Durchführung einer Anpassung)
$\delta_k^{(j)}$	Durch dP_j möglicherweise bewirkte Veränderung von P_k (bei Durchführung einer Anpassung)
D_k	Durch alle dP_j ($j \neq k$) möglicherweise bewirkte Veränderung von P_k
$\Delta\nu$	Wellenzahldifferenz
$\Delta\nu$(IsV)	Linienverschiebung infolge von IsV
$\Delta\nu$(NE)	Linienverschiebung infolge des normalen Bohr'schen Mitbewegungseffektes

E_F	Energie eines Termes F in cm^{-1} = W_F/hc; meist als
ΔE_F	Zusatzenergie zum Feinstrukturterm k verstanden
F	Gesamtdrehimpulsquantenzahl für das System Kern-Hülle
FS	Feinstruktur
F_k	Slater-Integral der direkten elektrostatischen Wechselwirkung
G_k	Slater-Integral der elektrostatischen Austausch-wechselwirkung
G	Zwischendrehimpuls der Kopplung von k und I
g_I	gyromagnetisches Verhältnis $g_I = \mu/I$
H(0)	Durch die Elektronenhülle am Kern erzeugtes Magnet-feld
HFS	Hyperfeinstruktur
H_{FS}	Hamiltonoperator der Feinstruktur
H_{mg}	magnetischer Dipolwechselwirkungsoperator
H_{sl}	Spin-Bahn-Wechselwirkungsoperator
H_{St}	Hamiltonoperator der Störwechselwirkung = $H_{sl} + H_{mg}$
He	Helium
HK	Hohlkathode
H_{Qu}	elektrischer Quadrupolwechselwirkungsoperator
I	Kerndrehimpuls-Quantenzahl
I_A	Anodenstromstärke des Photomultipliers
I_{HK}	Stromstärke der Hohlkathode
IsV	Isotopieverschiebung
J	Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl der Hülle
j	Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl eines Elektrons; Laufindex

k	Drehimpuls-Quantenzahl zur Charakterisierung eines FS-Termes der $3d^9 5g$-Konfiguration
l	Bahndrehimpuls-Quantenzahl eines Elektrons
λ	Wellenlänge eines Überganges
μ_I	magnetisches Kerndipol-Moment
μ_K	Kernmagneton
μ_B	Bohr'sches Magneton
m, m_e	Elektronenmasse
m_p	Protonenmasse
N	Anzahl von Meßwerten
Ne	Neon
ν	Wellenzahl
Mg	Magnesium
Mn	Mangan
P_j	j-ter Kurvenparameter
PF	Fabry-Perot-Interferometer
PM	Photomultiplier
Ry	Rydbergkonstante
r, r_H	Radialkoordinate
R(r)	Radialwellenfunktion
ρ	Leuchtelektronendichte im Kerninneren
S	Linienstärke = relative Übergangswahrscheinlichkeit
s	Spinquantenzahl eines Elektrons
T	Temperatur
ϑ	Größe des Dispersionsgebietes
W, W_{ik}	Energiematrix (ohne Index bzw. mit zwei Buchstaben als Index)

W_D	Energieeigenwert eines Termes der Quantenzahl D z. B.: $W_k = \langle jlk \mid H_{FS} \mid jlk \rangle \equiv \langle H_{FS} \rangle_{jlk}$: Erwartungswert des Operators H_{FS} der Feinstruktur
ΔW_J	Zusatzenergie eines J Termes zum FS-Term k
W_{FS}	Energiematrix der FS-Wechselwirkung
W_{mg}	Energiematrix der Dipolwechselwirkung
W_{sl}	Energiematrix der Spin-Bahn-Wechselwirkung
W_{St}	Energiematrix der Störwechselwirkung = $W_{sl} + W_{mg}$
$W_{St}(F)$	Energiematrix eines HFS-Termes F
Z	Kernladungszahl
Z_a	Kernladungszahl abzüglich Rumpfelektronenzahl
Fe	Eisen
Ni	Nickel
Co	Kobalt
ζ_{nl}	Spin-Bahn-Wechselwirkungskonstante eines Elektrons im Zustand nl
n_a, n	(effektive) Hauptquantenzahl
x	Beitrag abgeschlossener s-Schalen zur HFS unvollständiger d-Schalen, "Kontakt-Term"

Seite

7.3 Tabellenverzeichnis

Tabelle

1 Die Struktur der $3d^9 5g$-Konfiguration in extremer Paarkopplung 8

2 Matrizen $W_{St_2}(F)$ der HFS-Energieaufspaltung des Termes $^2D_{5/2}5g\,[3/2]_{2,1}$ 25

3 Matrizen $W_{St}(F)$ für den Term $^2D_{5/2}5g[5/2]_{3,2}$ 26

4 Matrizen $W_{St}(F)$ für den Term $^2D_{5/2}5g[13/2]_{7,6}$ 27

5 Energieeigenwerte E_F für das HFS-Multiplett des Termes $^2D_{5/2}\,5g[3/2]_{2,1}$ 29

6 Energieeigenwerte E_F für das HFS-Multiplett des Termes $^2D_{5/2}\;\;5g\,[5/2]_{3,2}$ 30

7 Energieeigenwerte E_F für das HFS-Multiplett des Termes $^2D_{5/2}\,5g[13/2]_{7,6}$ 30

8 Transformationsmatrix der HFS-Terme F zum FS-Term $^2D_{5/2}\,5g[3/2]_{2,1}$ 36

9 Transformationsmatrix der HFS-Terme F zum FS-Term $^2D_{5/2}\,5g[5/2]_{3,2}$ 37

10 Linienstärken S der HFS-Komponenten der Linie λ = 9850 Å 44

11 Linienstärken S der HFS-Komponenten der Linie λ = 9813 Å 45

12 Linienstärken S der HFS-Komponenten der Linie λ = 9837 Å 47

13 Relative Abweichung A des "mittleren" A-Faktors für Kupfer natürlicher Isotopenzusammensetzung von dem Wert für A(Cu-63) 95

Tabelle		Seite
14	Aufspaltungsfaktor A($4f\ ^3P_2$) für Cu-63 aus der Linie λ = 4671 Å	105
15	Messungen des Einelektronenaufspaltungsfaktors $a_{5/2}(3d)$ der $3d^9 5g$-Konfiguration an Übergängen $3d^9 5g - 3d^9 4f$	111
16	Messungen der Spin-Bahn-Wechselwirkungskonstanten ζ_{5g} des 5g-Elektrons der $3d^9 5g$-Konfiguration an Übergängen $3d^9 5g - 3d^9 4f$	112
17	Berechnete und experimentelle Kontakt-Terme χ für neutrale Atome und Ionen einiger 3d-Elemente	119

7.4 Figurenverzeichnis

Figur		Seite
1	Die Feinstruktur der $3d^9 5g$-Konfiguration des CuII-Spektrums	7
2	Vektorkopplungsbilder zur Beschreibung der HFS der $3d^9 5g$-Konfiguration des CuII-Spektrums	13
3	Schematische Darstellung der HFS-Aufspaltung eines FS-Termes $k = 3/2$	15
4a	Die Energielage der F-Terme zum FS-Niveau $^2D_{5/2}\ 5g[3/2]_{2,1}$ in intermediärer Kopplung	31
4b	dto. für den $^2D_{5/2}\ 5g[5/2]_{3,2}$ FS-Term	32
4c	dto. für den $^2D_{5/2}\ 5g[13/2]_{7,6}$ FS-Term	33
5	Theoretisch mögliche, für vorgegebene Verhältnisse $a_{5/2}(3d)$ und ζ_{5g} berechnete HFS-Profile	48
6	Variation der Schwerpunktlage und Intensität der HFS-Komponenten aus Figur 5	49
7	Schnitt durch die heiße Hohlkathode	59
8	Einzelteile der heißen Hohlkathode	60
9	Gesamtaufbau der heißen Hohlkathode	60
10	Blockschaltbild der Nachweisapparatur für Infra-Rot Strahlung	68
11	Difference rate meter	69
12	Die Spannung $U(C_L)$ des Ladekondensators am Ausgang des Differenzzählkreises in Abhängigkeit von der Frequenz	72
13	Linearität der Nachweisapparatur	73

Figur		Seite
14	HFS-Profile einiger (nicht ausgewerteter) $3d^9 5g$-$3d^9 4f$ Übergänge	84
15	$3d^9 4f$ - $3d^9 4d$ Übergänge zur Bestimmung der HFS der 4f $^3P_1$, $^3P_2$ - Terme	87
16	Untersuchte $3d^9 5g$ - $3d^9 4f$ Übergänge	88
17	HFS der Linie λ = 5183 Å	93
18	HFS der Linie λ = 4673 Å	99
19	HFS der Linie λ = 4682 Å	100
20	Fisher-Goudsmit Diagramm für λ = 4682 Å	101
21	Die Abhängigkeit der A-Faktoren voneinander in der HFS von λ = 4682 Å	102
22	Fisher-Goudsmit Diagramm zur Begründung der Abhängigkeit der beiden A-Faktoren voneinander	104
23	HFS der Linie λ = 4671 Å	106
24	HFS der Linie λ = 9813 Å	108
25	HFS der Linie λ = 9850 Å	109
26	HFS der Linie λ = 9837 Å	109

7.5 Literaturverzeichnis

AHP 55 Abragam, A., J. Horowitz and M. H. L. Pryce: Proc. Roy. Soc. (London) A 230, 169 (1955)

Am 31 Ameiser, I.: Z. Phys. 69, 111 (1931)

BBP 55 Bleaney, B., K. D. Bowers and M. H. L. Pryce: Proc. Roy. Soc. (London) A 228, 166 (1955)

BCCJ 52 Brochard, J., R. Chabbal, H. Chantrel et P. Jacquinot: J. Phys. Radium 13, 433 (1952)

Bl 67 Bleaney, B.: in "Hyperfine Interactions", Acad. Press, Inc. N. Y. 1967

BL 66 Bagus, P. S. and B. Liu: Phys. Rev. 148, 79 (1966)

BLL 67 Blachman, A. G., D. A. Landman and A. Lurio: Phys. Rev. 161, 60 (1967)

BKPT 64 Bennewitz, H. G., K. H. Kramer, W. Paul und J. P. Toennies: Z. Phys. 177, 84 (1964)

BS 54 Barnes, R., W. Smith: Phys. Rev. 93, 95 (1954)

CG 66 Childs, W. J., L. S. Goodman: Phys. Rev. 148, 74 (1966)

CS 35 Condon, E. U. and G. H. Shortley: "Theory of Atomic Spectra" Cambridge University Press 1935

Ed 64 Edmonds, A. R.: "Drehimpulse in der Quantenmechanik" Bibliogr. Institut, Mannheim 1964

EF 61 Elbel, M., W. Fischer: Z. Phys. 165, 151 (1961)

EFH 63 Elbel, M., W. Fischer und M. Hartmann: Z. Phys. 176, 288 (1963)

EH 68 Elbel, M., H. Hühnermann: "Colloque de Spectroscopie Atomique" Faculté des Sciences de l'Université de Caen, Oct. 1968

El 60 Elbel, M.: Diplomarbeit Marburg 1960

ES 34 Engel, A.v., Steenbeck: "Elektrische Gastentladungen II" S. 115, Berlin 1934

EW 66 Elbel, M., H. Wilhelm: Ann. Physik 18, 42 (1966)

FHK	66	Fischer, W., H. Hühnermann und K. J. Kollath: Z. Phys. 200, 158 (1966)
FR	59	Fano, U., G. Racah: "Irreducible Tensorial Sets" Acad. Press. Inc., N. Y. 1959
FS	33	Fermi, E., E. Segrè: Z. Phys. 82, 729 (1933)
Ha	63	Hartmann, M.: Diplomarbeit Marburg 1963
Ha	67	Hartmann, M.: Verhandl. DPG (VI), 2, 517 (1967)
Har	33	Hartree, D. R.: Proc. Roy. Soc. (London) A 141, 282 (1933)
Har	57	Hartree, D. R.: "The Calculation of Atomic Structures", John Wiley & Sons, Inc., N. Y. 1957
Hü	63	Hühnermann, H.: Diplomarbeit Marburg 1963
Hü	66	Hühnermann, H.: Colloque du Spectroscopie instrumentale Paris (1966)
Hü	67	Hühnermann, H.: Dissertation Marburg 1967
JD	48	Jacquinot, P., Ch. Dufour: J. recherche centre nat. recherche sci. 6, 91 (1948)
Jo	63	Johansson, I.: Ark. f. Fys. 25, Nr. 27, 381 (1963)
Ko	56	Kopfermann, H.: "Kernmomente" Akadem. Verlags-GmbH Frankfurt/M. 1956
Kol	66	Kollath, K. J.: Diplomarbeit Marburg 1966
Kos	52	Koster, G. F.: Phys. Rev. 86, 148 (1952)
Ma	60	Mathews, J.: "Racah - Koeffizienten" California Institut of Technology, Pasadena, Cal. 1960
Me	62	Messiah, A.: "Quantum Mechanics II", Amsterdam 1962
Mo	62	Moore, R. D.: electronics, June 8 (1962)
NW	29	Neumann, J.v., E. P. Wigner, Phys. Zeits. 30, 467 (1929)
Po	48	Pound, R. V.: Phys. Rev. 73, 523 (1948)

Ra	42	a	Racah, G.: Phys. Rev. 61, 537 (1942)
Ra	42	b	Racah, G.: Phys. Rev. 62, 438 (1942)
Sch	55		Schwarz, C.: Phys. Rev. 97, 380 (1955)
SF	38	I	Shortley, G. H., B. Fried: Phys. Rev. 54, 739 (1938)
SF	38	II	Shortley, G. H., B. Fried: Phys. Rev. 54, 749 (1938)
Sh	35		Shenstone, A. G.: Phil. Trans. Roy. Soc. (London) A 751, 195 (1935)
Sl	29		Slater, J. C.: Phys. Rev. 34, 1293 (1929)
Sm	57		Smith, K. F.: Progr. Nucl. Phys. 6, 52 (1957)
ST	63		de-Shallit, A., I. Talmi: "Nuclear Shell Theory" Acad. Press. Inc. N. Y. 1963
Sy	63		Synek, M.: Phys. Rev. 131, 1572 (1963)
Tr	53		Trees, R. E.: Phys. Rev. 92, 308 (1953)
WF	60		Watson, R. E., A. J. Freeman: Phys. Rev. 120, 1134 (1960)
WF	61		Watson, R. E., A. J. Freeman: Phys. Rev. 123, 2027 (1961)
WF	67		Watson, R. E., A. J. Freeman: in "Hyperfine interactions" Acad. Press, Inc. N. Y. 1967
Wi	65		Winkler, R.: Z. Phys. 184, 433 (1965)
Wi	66		Winkler, R.: Phys. Letters 23, 301 (1966)

Zusammenfassung

Das Kupfer II-Spektrum wurde in einer bis über den Schmelzpunkt T_S = 1100 °C des Kupfers aufgeheizten Hohlkathode mit einer gepulsten Spannung angeregt und mit einem photoelektrisch registrierenden Fabry-Perot-Interferometer untersucht. Die Signalimpulse des Photomultipliers konnten von denen des kontinuierlichen Strahlungsuntergrundes getrennt werden, indem ein "Differenzen-Ratenmesser" konphas mit der Lampenspannung gesteuert wurde. Auf diese Weise gelang es, die Fein- und Hyperfeinstrukturübergänge zu den $3d^9 5g$-Termen im Kupfer II-Spektrum zu registrieren.

Es zeigte sich, daß die Deutung der gemessenen Interferenzstrukturen erfolgreich auf dem von Racah zur Beschreibung der Feinstruktur eingeführten $(j_d\ l_g)$ k-Kopplungsschema aufbauen konnte. Da die magnetische Hyperfeinstruktur-Kopplungskonstante a(3d) der 3d-Schale von gleicher Größenordnung wie die Spin-Bahn-Kopplungskonstante ζ_{5g} des 5g-Elektrons ist, liegt intermediäre Kopplung zwischen zwei Basissystemen vor, bei denen der Drehimpuls $\vec{k}$ entweder mit dem Spin $\vec{s}$ des 5g-Elektrons oder mit dem Kernspin $\vec{I}$ verkoppelt ist. Nach diesem Konzept wurde die Analyse der Hyperfeinstruktur einiger Terme mit Hilfe eines Digitalrechners durchgeführt. Für den Einelektronen-Aufspaltungsfaktor $a_{5/2}(3d)$ und die Spin-Bahn-Kopplungskonstante ζ_{5g} können eindeutige Ergebnisse abgeleitet werden. Damit ist aber unsere Vorstellung über die Struktur der $3d^9 5g$-Konfiguration im Kupfer II-Spektrum bestätigt.

Der gemessene Aufspaltungsfaktor $a_{5/2}(3d)$ = 23,3 (7) mK weicht von dem theoretischen Wert für ein isoliertes 3d-Elektron um rund 10 % ab. Es gelang, diese Diskrepanz auf die Rumpf-Polarisation der inneren ns-Schalen (n=1...3) durch den Spin der 3d-Schale zurückzuführen, die den Einelektronen-Aufspaltungsfaktor $a_{5/2}(3d)$ verkleinert. Der Beitrag der inneren ns-Schalen ist dabei von der theoretischen Größe, wie man sie nach den Experimenten und Rechnungen für die metastabilen Terme im Kupfer I-Spektrum erwarten muß. Vor allem stimmt er aber mit

dem experimentellen Wert für ein paramagnetisches Kupferion überein.

Der Wert der Spin-Bahn-Kopplungskonstanten ζ_{5g} = 25,5 (2,7) mK ist ca. dreimal größer, als Rechnungen mit Hartree-Funktionen ergeben, die gerade den Wert für ein völlig abgeschirmtes 5g-Elektron liefern. Wie die Tatsache, daß das 5g-Elektron zeitweilig tief in die Hülle eintaucht, zu klären ist, müssen wir offen lassen.

Lebenslauf

Am 25. Januar 1937 wurde ich, Martin Hartmann, als erstes von zwei Kindern des Facharztes für Hals-, Nasen- und Ohrenleiden Dr. med. Josef Hartmann und seiner Ehefrau Elsbeth, geborene Muffert, in Fulda/Hessen geboren.

Von 1943 bis 1947 besuchte ich die Städtische Volksschule in Fulda und kriegsbedingt vorübergehend die Volksschulen in Hallenberg/Kreis Brilon und Margretenhaun/Kreis Fulda. Anschließend trat ich in das Staatliche Humanistische Domgymnasium (Rabanus-Maurus-Schule) in Fulda ein, wo mir am 12. Februar 1957 nach bestandener Abschlußprüfung das Reifezeugnis ausgehändigt wurde.

Im Sommersemester 1957 begann ich an der Philipps-Universität in Marburg das Studium der Physik. Mit Ausnahme des Sommersemesters 1960, in dem ich in Freiburg i. Br. immatrikuliert war, studierte ich in Marburg und legte dort im Oktober 1959 die Diplom-Vorprüfung und im Juli 1963 die Diplom-Hauptprüfung in Physik ab. Im September des gleichen Jahres übernahm ich am Physikalischen Institut der Philipps-Universität Marburg die vorliegende Arbeit.

Seit 1964 bin ich mit der medizinisch-technischen Assistentin Beate Hartmann, geborene Hüttemann, verheiratet. Wir haben zwei Kinder.

Meine akademischen Lehrer waren in Physik die Herren Professoren

Cappeller, Flügge, Hoenl, Hückel, Huster, Kamke, Madelung, Salecker, Vogt, Walcher und Wolter,

in Chemie, Radiochemie und Physikalischer Chemie die Herren Professoren

Dimroth, Kuhn, Mahr, Pfeil und Starke,

in Mathematik die Herren Professoren

Doetsch, Goertler, Nitsche, Peyerimhoff, Rothstein und A. Schmidt.

Allen diesen Herren gebührt an dieser Stelle mein besonderer Dank.